

О. А. АЛЕКИН

ОБЩАЯ
ГИДРОХИМИЯ

1948

ГИДРОМЕТЕОРИЗДАТ ЛЕНИНГРАД

О. А. АЛЕКИН

ОБЩАЯ ГИДРОХИМИЯ

(Химия природных вод)



ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЛЕНИНГРАД • 1948

АННОТАЦИЯ

В книге в сжатом виде рассматриваются основные разделы гидрохимии как самостоятельной научной дисциплины, изучающей химический состав природных вод и их гидрохимический режим в связи с физическими и биологическими процессами. Обобщаются условия формирования ионного и газового состава природных вод в зависимости от сложного комплекса обуславливающих их факторов и особенности химического облика и гидрохимического режима различных видов водоемов: рек, озер, подземных вод, морей и атмосферных вод. Приводятся основные сведения из теории водных растворов, а также указываются наиболее существенные стороны практического применения сведений о химическом составе вод.

Изложение рассчитано на читателя, знакомого с основами общей химии и занимающегося изучением природных вод

ОТ АВТОРА

Изучение химического состава природных вод, начавшееся в СССР преимущественно после Октябрьской революции, за последние 20—25 лет достигло больших успехов, и современная гидрохимическая литература настолько обширна, что насчитывает много тысяч разнообразных работ. В настоящее время имеются монографические обобщения, касающиеся как некоторых конкретных водных объектов, так и отдельных сторон гидрохимии. Широкой известностью пользуются: монография посвященная водам нефтеносных месторождений, В. А. Сулина, капитальный труд о грунтовых водах засушливых районов В. А. Ковда, обобщения по химии моря в монографиях Х. В. Гарвея, Н. М. Книповича, Н. Н. Зубова и первый опыт учебного изложения научных основ водоснабжения М. И. Лапшина и С. Н. Строганова.

Вместе с тем по гидрохимии в целом отсутствуют работы обобщающего характера, если не считать монографии Ф. Кларка, имеющей специфический геохимический уклон. Причиной этого в значительной мере является не установившееся до последнего времени понятие гидрохимии как самостоятельной отрасли научного знания, пределы компетенции которой часто вызывают разногласия. А между тем изучение химического состава природных вод входит в программу ряда высших учебных заведений СССР, причем в некоторых гидрохимия читается в виде самостоятельного курса. Если в настоящее время существуют десятки различных руководств и пособий по производству химического анализа воды, то до сих пор ни в отечественной, ни в мировой литературе нет пособия по систематическому изучению основ гидрохимии с широким охватом всех природных вод.

Между тем умение разобраться в химическом составе воды, правильно оценить по нему воду и рационально использовать ее в сильнейшей мере зависит от понимания происходящих в воде процессов и их изменений во времени и пространстве. „... Вся система исследования вод, с точки зрения жизненного их значения, связалась с их химическим составом...“ (В. И. Вернадский. История природных вод, т. II, стр. 204).

В настоящей работе делается попытка в сжатом виде рассмотреть основные разделы гидрохимии, представив в одном очерке общность протекающих в различных видах водоемов химических процессов как звеньев одной отрасли научных знаний — гидрохимии.

В основу работы положена программа курса гидрохимии, читавшегося автором в 1939—1941 гг. на географическом факультете ЛГУ, но, учитывая не установившийся характер данной отрасли научного знания, система и стиль изложения не носят строго выдержанной формы учебника. Материалом послужила многочисленная, большей частью оригинальная литература, данные, собираемые сетью ГМС, и собственные наблюдения автора, причем материал некоторых разделов (гл. IV, V, VI), вообще, впервые систематизируются в литературе.

В задачу настоящей работы не входило изучение конкретных водоемов, и приводимые данные являются лишь иллюстрацией к общим положениям. В целях приближения к нашей отечественной действительности, приводимый в качестве примеров материал касается почти исключительно вод СССР. Изложение материала рассчитано на читателя, знакомого с основами общей химии и занимающегося изучением природных вод, в силу чего в работе по возможности не затрагиваются общие хими

ческие и гидрологические понятия. Однако важность представления о процессах, происходящих в растворе, и особенно о химическом равновесии заставили включить применительно к природным водам краткое изложение некоторых основ из области водных растворов, являющихся теоретическим фундаментом гидрохимии.

Трудность первого опыта подобного обобщения, естественно, может вызвать ряд упущений и недостатков, возможность которых в данной работе автор вполне допускает и будет благодарен за сделанные замечания.

Автор выражает глубокую признательность рецензенту работы С. А. Щукареву за сделанные им указания, а также П. П. Воронкову, О. Д. Кошкаррову, С. Г. Лепневой, И. В. Молчанову, В. А. Ободовскому, М. П. Распопову и О. А. Спенглер, взявшим на себя труд просмотреть некоторые главы книги и сделавшим ряд ценных замечаний.

Автор полностью разделяет мнение проф. С. А. Щукарева, подчеркнувшего в своем отзыве о данной книге, что "... Особенно следует отметить также то важное обстоятельство, что первый курс гидрохимии появляется именно в нашей стране, на русском языке. В этом я не могу не усмотреть политически ценного, положительного момента, характеризующего мощь и прогрессивность советской науки.

Создание курса общей гидрохимии требует синтеза как глубокой теории, так и громадного и разнообразного фактического материала. Это, конечно, под силу прежде всего стране, объединяющей обширнейшую территорию с разнообразными климатическими, геологическими и гидрологическими условиями, стране с громадной армией научных работников, целеустремленно и по общему плану разрабатывающих большие научные проблемы, неизбежно встающие перед страной, строящей в небывалых масштабах и на научной основе новую жизнь ...".

Только в результате условий, созданных в нашей стране для развития науки после Октябрьской революции, стало возможным изучение природных богатств и ресурсов нашей необъятной Родины.

Этот труд автор посвящает XXX годовщине Великой Октябрьской Социалистической революции, открывшей неограниченные творческие просторы для научной мысли.

ВВЕДЕНИЕ

Вряд ли надо напоминать о том исключительно большом значении, которое имеет вода в жизни человека, особенно в эпоху быстро развивающейся науки и техники. Особенное значение приобретают вопросы использования воды в нашем плановом социалистическом хозяйстве, неуклонный подъем которого требует знания водных ресурсов страны. Неудивительно, что изучению воды и ее применению в технике посвящен целый ряд научных дисциплин: гидрология, гидродинамика, гидравлика, гидротехника, гидрогеология, мелиорация, водоснабжение, гидробиология и др.

В природных условиях вода не встречается в чистом состоянии, а содержит различные растворенные в ней вещества, количество и состав которых определяют важнейшие качества воды и возможность ее практического использования. Изучение химического состава природной воды в его многообразии и изменениях составляет предмет особой научной дисциплины — химии природной воды, или гидрохимии.

Время зарождения гидрохимии как научной дисциплины установить трудно. Развитие ее шло параллельно накоплению знаний, в соответствии с запросами практики и ряда смежных научных дисциплин.

Большое значение для развития гидрохимии в XIX в. сыграло использование для лечения минеральных вод, в связи с чем потребовалось определение их состава. Именно в этот период были сделаны многочисленные анализы природных вод. Значение воды для органического мира столь велико, что это заставило ботаников, а позже почвоведов, гидробиологов и рыбоводов заняться подробным изучением состава вод. Развитие техники в XIX и XX вв. предъявило к воде, используемой для различных технологических процессов и, в первую очередь, для паросилового хозяйства, ряд конкретных требований в отношении ее состава, и это также значительно способствовало изучению химии природных вод. Наконец, развитию гидрохимии способствовали успехи геохимии, гидрологии, гидрогеологии и химических дисциплин (неорганической, физической, коллоидной, аналитической химии). Развитие этих наук, близко соприкасающихся с изучением воды и водных растворов, позволило накопить по химии природных вод настолько значительный объем знаний, что возникла необходимость выделения гидрохимии в самостоятельную научную дисциплину.

Это выделение тормозилось особой ролью воды в практической деятельности человека, в результате чего вода изучалась различными науками, каждой с своих позиций. "... Вся научная работа, связанная с разнообразными практическими заданиями, шла одна от другой независимо, производилась специалистами, зачастую не знавшими о смежной работе в других науках.

Химия минеральных вод и грязей тесно связана с врачебной практикой — с бальнеологией; изучение пресной воды — рек, озер, источников, грунтовых и пластовых вод — является уделом гидрологов и гигиенистов; изучение морской воды составляет задачу океанографов; исследование химии вод почвенных, ирригационных, напорных, пластовых, вод орошения занимает внимание специалистов, далеких от перечисленных, — инженеров и техников, почвоведов и агрономов.

Благодаря этому гидрохимия и минералогия вод, как целое, сложились медленно, подходили к единому охвату природных вод круглым путем..." (В. И. Вернадский. История природных вод, т. II, стр. 205).

Гидрохимия является частью более обширной науки о химии земной коры — геохимии. В отличие от нее, гидрохимия имеет дело только с изучением природных вод; большая же скорость совершающихся в них процессов заставляет в гидрохимии уделять основное внимание не только статике явлений, но и в особенности их динамике; изучение химических процессов, совершающихся в природных водах в их закономерной связи с физическими и биологическими причинами, является основной задачей гидрохимии.

Особая роль воды для жизненных процессов и изучение ее со стороны различных научных и прикладных дисциплин затрудняет четкое отделение гидрохимии от сопредельных наук. Поэтому при выделении гидрохимии в самостоятельную научную дисциплину ее приходится подразделять на части, сообразно связи ее со смежными научными дисциплинами и областями хозяйственного использования воды. В современном развитии гидрохимию уместно подразделить на следующие разделы.

Первый раздел — это область изучения воды как растворителя того сложного химического комплекса, который наблюдается в природных водах; этот раздел, являющийся частью общей химии, не является сущностью гидрохимии, но он подводит теоретический фундамент под гидрохимические явления. Во втором разделе рассматриваются условия формирования химического состава природных вод, его генезис и метаморфизация; здесь сопредельными дисциплинами является целый ряд наук, как-то: геология, минералогия, почвоведение, гидрофизика и климатология. Третий раздел объединяет все относящееся к методике и методологии гидрохимии, как, например: гидрохимическое исследование водоемов, технику производства анализов, способы выражения результатов и пр.; этот раздел, в сущности, является ветвью аналитической химии, касающейся анализа водных растворов, встречающихся в природных условиях. Четвертый раздел является развитием второго, и в нем рассматривается состав определенных видов водоемов: атмосферных вод, рек, озер, подземных вод и морей; основным направлением здесь является гидрохимический режим водоемов и его связь с физико-географическими условиями и биологическими процессами. Поэтому здесь гидрохимия тесно комплексирована с гидрологическими дисциплинами; лимнологией, океанологией, гидрогеологией и в значительной мере с геологией, климатологией и гидробиологией. Наконец, пятый раздел — это вопросы, связанные с применением сведений о химическом составе воды непосредственно для практических целей, как, например, для оценки питьевой воды, для промышленно-технических надобностей, при коррозии строительных материалов и т. п. Данный раздел тесно соприкасается с соответствующими прикладными дисциплинами: водоснабжением, технологией воды, строительным делом и др.

Указанных подразделений гидрохимии мы и будем придерживаться в дальнейшем изложении.

ГЛАВА I

ВОДА КАК РАСТВОРИТЕЛЬ

Состав и строение воды

Первой химической формулой, с которой встречается вновь приступающий к изучению химии, обычно является формула воды — H_2O . Эта формула, состоящая всего из трех атомов, легко запоминается, и состав воды и строение ее молекулы, среди прочих химических соединений, кажутся наиболее простыми. Между тем, это первоначальное представление далеко не соответствует истине.

Современные достижения в области химии показывают, однако, что вода на самом деле более сложна, и химическую природу ее до сих пор еще нельзя считать окончательно выясненной.

Изотопный состав воды. Прежде всего, не все молекулы воды являются одинаковыми. Если бы мы могли взвесить отдельные молекулы, то убедились бы в том, что наряду с обычными, имеющими молекулярный вес 18, часть молекул имеет вес 19, 20, 21 и даже 22. Это происходит потому, что некоторые молекулы воды составлены не из обычных атомов кислорода и водорода, имеющих атомный вес 16 и 1, а из атомов более тяжелых.

Джок и Джонстон (1929) нашли, что, помимо атомов с атомным весом 16, кислород имеет еще атомы с весом 17 и 18, или, как теперь принято обозначать, O^{17} и O^{18} . Такие атомы одного и того же элемента называют изотопами.¹ Количество „тяжелых“ атомов в общей смеси атомов кислорода очень мало и определяется следующим соотношением: $\text{O}^{16}:\text{O}^{18}:\text{O}^{17} = 3150:5:1$.

Для водорода Бердж и Бликни (1931) нашли тяжелые атомы с атомным весом 2 и 3, причем для количеств H^2 и H^1 было найдено соотношение $\text{H}^1:\text{H}^2 = 5000:1$.

Открытие изотопов, естественно, вызвало большой интерес к возможности получить „тяжелую воду“, т. е. воду с повышенным содержанием тяжелых изотопов водорода и кислорода. В 1933 г. Луис дестилляцией воды после электролиза впервые получил подобную утяжеленную воду в количестве всего 0,5 мл^2 , с удельным

¹ Изотопия происходит оттого, что ядра атомов, состоящие из нейтронов и протонов, у изотопов одного и того же элемента содержат разное количество нейтронов, что и отражается на массе атома. Получающееся же у изотопов равное количество протонов придает их атомам одинаковый положительный заряд ядра, а следовательно, и равное число электронов. В силу этого изотопы обладают одинаковыми химическими свойствами, и их помещают в одну клетку периодической системы Менделеева. Наблюдающиеся атомные веса являются средним весом смеси изотопов данного элемента. В настоящее время изотопы найдены для всех элементов.

² мл — миллилитр есть $\frac{1}{1000}$ часть истинного литра, представляющего объем 1 кг химически чистой воды, взвешенной в вакууме при 4°. Один миллилитр равен 1,000027 кубического сантиметра (см^3). На практике, при аналитических работах, имея дело с мл , часто обозначают его через см^3 , что для большинства работ хотя и не имеет существенного значения, из-за очень малой разницы между этими величинами, но все же принципиально неверно. Разница между истинным литром и кубическим дециметром возникла из погрешности, допущенной при изготовлении эталона, объем которого при более точных измерениях оказался не 1000 см^3 , а 1000,027 см^3 .

весом 1,035. Вслед за тем был разработан ряд методов, позволяющих получать тяжелую воду в значительных количествах, и в настоящее время она получается десятками литров в промышленном масштабе.

По своим физическим свойствам тяжелая вода отличается от „обычной воды“. Чистая тяжелая 100% вода состава H_2^{16}O имеет плотность 1,1056 (4°), температуру плавления $+3^{\circ},8$, кипения $+101^{\circ},42$ и температуру наибольшей плотности $+11^{\circ},6$. Сведения о действии тяжелой воды на живой организм противоречивы: по одним источникам она замедляет развитие клеток растений, а по другим, наоборот, стимулирует.

Если игнорировать H^3 , встречающийся в очень малых количествах, и комбинировать два изотопа водорода с тремя изотопами кислорода, то можно получить девять видов молекул воды с молекулярным весом от 18 до 22. Учитывая соотношения изотопов, можно подсчитать статистическую вероятность нахождения различных молекул воды в природной воде (табл. 1).

Таблица 1

Вероятное содержание различных молекул в воде (по И. Д. Менделееву)

Формула	%	Формула	%	Формула	%
$\text{H}^1\text{H}^1\text{O}^{16}$	99,8	$\text{H}^1\text{H}^1\text{O}^{17}$	0,023	$\text{H}^1\text{H}^1\text{O}^{18}$	0,16
$\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$	0,02	$\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{17}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$	$\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{18}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
$\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{16}$	10^{-8}	$\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{17}$	$3,3 \cdot 18^{-12}$	$\text{H}^1\text{H}^3\text{O}^{18}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
$\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{16}$	10^{-6}	$\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{17}$	$13,2 \cdot 10^{-10}$	$\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{18}$	$6,4 \cdot 10^{-9}$
$\text{H}^2\text{H}^3\text{O}^{16}$	10^{-18}	$\text{H}^2\text{H}^3\text{O}^{17}$	$6,6 \cdot 10^{-16}$	$\text{H}^2\text{H}^3\text{O}^{18}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$
$\text{H}^3\text{H}^3\text{O}^{16}$	10^{-18}	$\text{H}^3\text{H}^3\text{O}^{17}$	$3,3 \cdot 10^{-22}$	$\text{H}^3\text{H}^3\text{O}^{18}$	$1,6 \cdot 10^{-21}$

Как видно, наиболее распространенной молекулой воды должна являться „обычная“ молекула воды с молекулярным весом 18. Увеличение, в силу каких-либо причин, количества более тяжелых молекул будет придавать воде большую плотность, уменьшение их, наоборот, меньшую.

Измерение плотности воды в природе показали, что различные по генезису воды имеют неодинаковый изотопный состав. Это дало повод к многочисленным исследованиям с целью найти естественный объект для добычания изотопов. Были испробованы самые различные объекты, где только можно было ожидать увеличения содержания тяжелой воды: соляные озера, глубины океанов и озер, гейзеры, минеральные источники, глетчеры, минералы и пр. Оказалось, что уплотнение¹ природных вод из самых различных объектов колеблется лишь в пределах шестого десятичного знака, хотя точность измерения доходила до седьмого знака. Данные по некоторым объектам приводятся в табл. 2.

Различие в содержании тяжелой воды, наблюдающееся в природе, объясняется тем, что при протекании ряда физических и биологических процессов происходит частичное разделение изотопов. Одной из главных причин, создающих эту дифференциацию изотопов в природной воде, является процесс испарения. Упругость паров тяжелой воды хотя и незначительно, но ниже обычной воды, а так как процесс испарения является основным фактором круговорота воды, то обогащение воды изотопами в местах испарения и обеднения ими в местах конденсации может вызвать заметную разницу в плотностях больших масс воды.

¹ Для характеристики содержания тяжелой воды обычно принято приводить величину уплотнения воды, т. е. разность между плотностью исследуемой воды и плотностью воды, принятой за стандарт. Большинство исследователей принимают за стандарт пресные воды суши, которые более или менее близки между собой по плотности.

Величины уплотнения воды в природе

Название водоема	Величина уплотнения воды ($a \cdot 10^{-6}$)	Автор
Атлантический океан, 45° с. ш.	+2,3	Грене
Атлантический океан, экватор	+2,9	"
Атлантический океан, глубина 4500 м	+2,3	"
Черное море, поверхность	+0,7	Менделеев
Мертвое море	+2,1	Уашборн и Смит
Б. Соленое озеро (США)	+2,7	"
Хаджибейский лиман	+1,3	Менделеев
Источники у вулкана Асамо (Япония)	-2,0	Шигада
Нефтяная скважина, глубина 5000 фут.	+2,0	Скот
Дождевая вода (Англия)	-0,6	Бриско
Вода из карналита	+3,4	"
Вода из апельсина (Южная Африка)	+0,8	"

Кристаллическая вода в минералах оказалась тяжелее обычной воды. Это объясняется, вероятно, тем, что минералы выкристаллизовались из пересыщенного раствора,

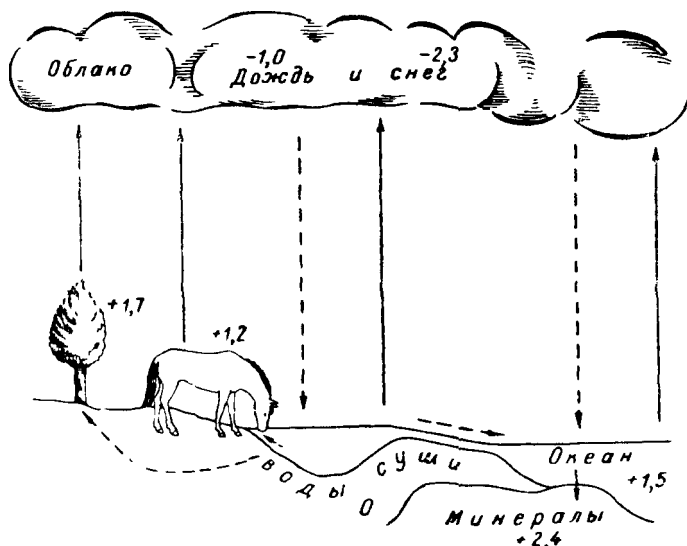


Рис. 1. Схематическое направление процессов, при которых происходит разделение тяжелой воды в природе.

Сплошные линии обозначают перенос воды с изменением содержания тяжелой воды, прерывистые — без изменения. Величины уплотнения даны в шестом десятичном знаке.

обогащенного вследствие испарения более высоким содержанием изотопов. Вода, содержащаяся в растениях и животных, также имеет повышенную плотность. Это происходит от того, что вода обогащается в организмах тяжелыми изотопами благодаря испарению.

На основании большого числа определений изотопного состава воды в природе можно вывести следующие средние величины уплотнения воды в разных объектах (табл. 3).

Приведенные цифры указывают на закономерность распределения изотопов в природе в процессе круговорота воды. Это наглядно видно на рис. 1, где схе-

матически изображено направление процессов, обогащающих и обедняющих природную воду изотопами. Изотопный состав природной воды является, таким образом, географическим фактором, и от дальнейшего изучения его можно ожидать разрешения некоторых географических и биологических проблем.

Таблица 3

Средние величины распределения изотопов в природе

Происхождение воды	Величина уплотнения ($\alpha \cdot 10^{-6}$)	
	стандарт — вода океана	стандарт — вода суши
Снег	-3,8	-2,3
Дождь ¹	-2,5	-1,0
Воды континента	-1,5	0
Океан	0	+1,5
Животные	-0,3	+1,2
Растения	+0,2	+1,7
Минералы	+0,9	+2,4

Строение молекулы воды. В строении молекулы воды характерны две тесно связанные между собой особенности: ее высокая полярность и своеобразное расположение атомов в пространстве.

Можно представить в молекуле такие точки, одна из которых является электрическим „центром тяжести“ положительных зарядов, имеющих в молекуле, а другая — таким же центром для отрицательных.² Положение их будет зависеть от величины и равномерности распределения заряда в молекуле. При совмещении центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в одной точке молекула имеет равномерное распределение электронов, осуществляющих валентную связь между соединяемыми атомами, и называется неполярной (например, у молекул газов N_2 , O_2 , H_2 и др.). В случае если связывающие атомы электроны несколько смещены в стороны одного из атомов, то вследствие возникновения асимметрии отрицательных зарядов в молекуле электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Подобные молекулы будут иметь два полюса, создающие вокруг молекулы силовые поля, и называются поэтому полярными. К такого типа молекулам относится молекула воды.

В отдельных случаях, при полном перетягивании валентных электронов к одному из атомов, образуется ионная связь с превращением атомов в ионы. Таким образом, ион отличается от атома наличием заряда: положительного в случае потери электрона и отрицательного при его приобретении.

¹ Р. В. Тейс отмечает интересное обстоятельство, согласно которому дождевая вода, собранная во время сильной грозы, имеет положительное уплотнение (до +2,7), в то время как дождевая вода при обычных условиях имеет отрицательные уплотнения.

² Атом каждого вещества, по современным воззрениям, состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого с чрезвычайной скоростью (близкой к скорости света) вращаются по определенным орбитам электроны, создавая, таким образом, вокруг ядра электронное облако. Ядро атома обладает определенным положительным зарядом (у атомов разных элементов различным), который численно равен заряду вращающихся электронов, несущих отрицательные заряды; атом, таким образом, в целом является нейтральным (у атома водорода, например, один электрон, а у атома кислорода восемь). Молекула образуется стяжением атомов путем взаимодействия между электронами, находящимися на их внешних орбитах, и является, таким образом, сложной системой, несущей одновременно положительные и отрицательные заряды.

Чем больше расстояние между „центрами тяжести“ положительных и отрицательных зарядов, тем большей полярностью обладает молекула. Для количественной характеристики полярности молекулы пользуются величиной так называемого дипольного момента, который определяется произведением расстояния между электрическими центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле (в *см*) на величину заряда (в абсолютных электростатических единицах), т. е.

$$\mu = l \cdot e.$$

Для воды

$$\mu = 0,39 \cdot 10^{-8} \cdot 4,77 \cdot 10^{-10} = 1,86 \cdot 10^{-18}.$$

Величина дипольного момента является весьма важной характеристикой молекулы, определяя, в частности, притяжение ею других молекул. Для молекулы воды дипольный момент сравнительно с другими жидкостями является большой величиной (табл. 4), и это объясняет наличие у воды особых свойств и, в частности, способности растворять многие вещества.

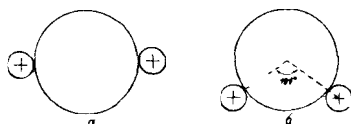


Рис. 2. Положение ядер водорода относительно атома кислорода в молекуле воды. *а* — положение неустойчивое. *б* — положение устойчивое.

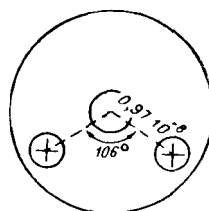


Рис. 3. Проникновение ядер водорода в электронную оболочку атома кислорода.

Таблица 4
Величины дипольного момента у некоторых веществ ($\mu \cdot 10^{18}$)

Название	Формула	$\mu \cdot 10^{18}$
Сероуглерод	CS_2	0
Хлористый водород	HCl	1,03
Диэтиловый эфир	$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$	1,12
Аммиак	NH_3	1,5
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,74
Вода	H_2O	1,8

В образовании диполя молекулы воды играет роль и пространственное расположение атомов водорода, которые, как показали исследования, ориентированы относительно атомов кислорода в определенном положении. Наиболее, казалось, простое расположение ядра водорода на одной прямой с ядром кислорода (рис. 2 *а*) является неустойчивым.

Устойчивой является конфигурация, при которой ядра водорода будут находиться к ядру кислорода под некоторым углом (рис. 2 *б*). При этом незначительные размеры ядра атома водорода, по сравнению с кислородом, позволят ему углубиться в сферу электронных оболочек атома кислорода.

Положение ядер водорода в настоящее время точно определено; угол $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ равен примерно 105° , а расстояние между ядрами водорода и кислорода около $0,97 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и между ядрами водорода $1,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

Таким образом, молекула воды представляет собой комбинацию двух ядер атома водорода и одного кислорода, расположенных в углах равнобедренного треугольника (с ядром кислорода в его вершине) и погруженных в электронное облако, составленное из 10 электронов при общем радиусе молекулы в $1,38 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (рис. 3).

Структура воды. При достаточном сближении между молекулами воды, вследствие их полярности, начинают действовать силы электростатического притяжения, которые приводят к ассоциации, т. е. к образованию агрегатов из большого числа молекул. На ассоциацию воды указывают наблюдающиеся аномалии воды,¹ причем максимальную плотность воды *при 4° можно объяснить только допущением представления об изменении структуры воды при различных температурах.

Характер ассоциации воды уже давно являлся предметом многочисленных исследований, и на протяжении 70 лет было сделано много попыток выяснить структуру воды. Из многочисленных предложенных теорий наибольшего внимания заслуживают две: полимеризационная и теория скрыто-кристаллического строения воды.

Согласно полимеризационной теории, молекулы воды могут существовать следующей формы: одиночные молекулы (H_2O — гидроль), двойные молекулы $[(H_2O)_2]$ — дигидроль] и тройные молекулы $[(H_2O)_3]$ — тригидроль]. Во льду существуют преимущественно молекулы тригидроля, имеющие наибольший объем. Наоборот, в парообразном состоянии при температуре свыше 100° вода состоит главным образом из молекул гидроля, так как значительное тепловое движение молекул при температуре свыше 100° нарушает ассоциацию молекул. В жидком состоянии вода, в силу непрерывности твердого, жидкого и газообразного состояния, является смесью гидроля, дигидроля и тригидроля, соотношения между которыми определяются температурой.

Подобные взгляды, высказанные впервые Уайтингом (1883), были позднее развиты Рентгеном (1892) и Раман-Рао (1933). Последний, на основе изучения так называемых полосатых спектров, подсчитал в воде следующие соотношения между этими формами (в %):

	Лед	Вода 0°	4°	38°	98°
H_2O	0	19	20	29	36
$(H_2O)_2$	41	58	59	50	51
$(H_2O)_3$	59	23	21	21	13

В свете этой теории можно объяснить ряд аномалий воды. Например, уменьшение объема воды (на 10⁰%) при плавлении льда объясняется значительным увеличением содержания более компактно размещенного дигидроля, при одновременном уменьшении содержания тригидроля с более „рыхлой“ структурой. Другая аномалия изменения плотности воды, с максимумом при 4°, объяснима тем, что при этой температуре соотношение форм агрегатов молекул воды будет создавать наибольшую плотность воды.

Образование дигидроля и тригидроля происходит вследствие притяжения молекул воды друг к другу противоположными полюсами имеющегося в воде диполя, как это схематически изображено на рис. 4.

По другой современной теории, развитой главным образом Берналем и Фаулером (1933), основанной на рентгеноскопических данных,² вода имеет скрытокристаллическую структуру.

¹ Вода является в высшей степени аномальной жидкостью; для нее известно много аномалий, из которых наиболее важные следующие: 1) объем воды в интервалах температур от 0 до 4° уменьшается, выше расширяется; 2) при замерзании объем воды не уменьшается, а увеличивается; 3) при повышении давления температура замерзания воды не повышается, а понижается; 4) удельная теплоемкость воды падает в интервале температур от 0 до 27°, после чего возрастает; 5) с понижением температуры плавления (под влиянием давления) скрытая теплота плавления уменьшается; 6) теплоемкость насыщенного водяного пара до 500° отрицательная; 7) прочие аномалии: высокая теплоемкость, высокая скрытая теплота плавления, высокая скрытая теплота парообразования, высокая диэлектрическая постоянная воды и др.

² Если пропустить через жидкость монохроматический пучок лучей Рентгена, то на фотографической пленке можно зафиксировать возникновение серии конусов дифракционных лучей в виде концентрических кругов, диаметр которых зависит от длины волны лучей, расстояния от жидкости до пленки и расстояния между атомами в жидкости. При известных двух первых величинах последняя может быть вычислена по полученным конусам.

Интересно отметить, что мысль о кристаллическом строении воды была еще ранее (около 40 лет тому назад) высказана нашим соотечественником В. Я. Курбатовым, но оставлена без должного внимания.

Изучение спектров воды показало, что если бы ее молекулы были расположены плотно одна к другой, как, например, атомы металлов, то удельный вес воды был бы около двух. Следовательно, структура воды должна быть более „рыхлой“. Дифракционная картина рентгеновских лучей показывает, что у молекул воды наблюдается тенденция располагаться тетраэдрически, т. е. так, что в середине тетраэдра находится одна молекула воды, а другие четыре окружают ее, находясь в углах тетраэдра на расстоянии около $2,8 \cdot 10^{-8}$ см.

Тетраэдры, включающие пять молекул воды, связаны с другими подобными тетраэдрами послойно общими углами, а с выше лежащим слоем — вершинами (рис. 5). Третий и четвертый слои вновь повторяют это строение. Получающаяся структура является сравнительно „пористой“. По аналогии со строением минерала тридимита (SiO_2) эта структура воды называется тридимитной.

Связь между молекулами воды внутри каждого тетраэдра осуществляется по тетраэдрическим направлениям. Это можно представить следующим образом. Атом

кислорода электростатически уравнивается четырьмя атомами водорода (два „своих“ и два соседней молекулы), расположенными относительно кислорода тетраэдрически и тратящими на связь с кислородом только половину своего заряда ($\frac{1}{2}e$);

другая половина отдается соседним двум атомам кислорода. Таким образом, может быть осуществлена связь с соседними молекулами в трех направлениях, и в результате получается сетка, в которой каждый атом кислорода будет тетраэдрически окружен четырьмя атомами водорода и каждая молекула воды тетраэдрически окружена четырьмя молекулами воды (рис. 6).

Тридимитная структура воды свойственна льду, и по мере повышения температуры от 0 до 4° она постепенно заменяется

другой структурой, при которой тетраэдры из молекул воды располагаются не в виде слоев, а имеют более компактное спиральное расположение. Такая структура, по аналогии со структурой кварца (SiO_2), называется кварцевой. Полное замещение тридимитной струк-

туры происходит при температуре максимальной плотности воды, т. е. при 4°. Кварцевая структура сохраняется до 150°, постепенно уступая беспорядочному движению неориентированных молекул воды.

Таким образом, во всем интервале температур выше 0° структура воды не является однородной. Наряду с микрообъемами воды, имеющими кристаллическое строение, встречаются микрообъемы с беспорядочно движущимися молекулами воды. При этом эти объемы, повидимому, не являются стабильными, а одновременно протекают взаимно противоположные процессы: разрушение кристаллической решетки и обратный переход неориентированных молекул в положение с кристаллической структурой.

Растворы

Типы дисперсных систем. Если вещество включает в себе мельчайшие раздробленные частицы другого вещества, то такие системы называются дисперсными (рассеянными). Подобными системами являются, например, дым (твердое тело, рас-

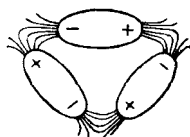
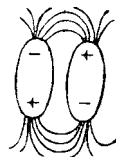


Рис. 4. Образование диполями воды дигидроля и тригидроля.

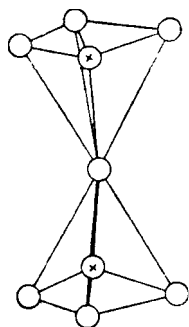


Рис. 5. Расположение тетраэдров, составленных молекулами воды в двух соседних слоях.

Крестик обозначены молекулы воды, находящиеся внутри тетраэдра.

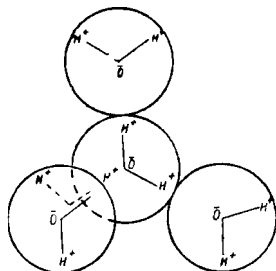


Рис. 6.

пылеиное в воздухе), туман (частицы воды, взвешенные в воздухе), воздух (кислород, распределенный в азоте), раствор соли и др.

Рассеяние вещества может быть весьма различное: от быстро оседающих частиц с диаметром в несколько десятых долей миллиметра до молекул и ионов величиной меньше $0,1 \text{ м.}^1$. По степени дисперсности можно подразделить дисперсные системы на три группы: 1) грубые механические взвеси, 2) коллоиды и 3) молекулярно-ионные растворы. Деление это является до некоторой степени условным, и между группами нельзя провести резкой грани.

К механическим взвесям относят дисперсные системы с диаметром частиц более $0,1 \text{ м.}^2$ Эти частицы большей частью заметны уже невооруженным глазом, придавая жидкости мутный вид. Примером взвесей может служить глинистая суспензия, часто встречающаяся в природных водах в значительных количествах, особенно в реках с ледниковым питанием. Устойчивость таких суспензий (взвесей твердых частиц) бывает самая различная и зависит от размера частиц. Очень тонкая суспензия весьма устойчива и может не оседать много дней. В гидрохимии изучением суспензий занимаются преимущественно в целях выяснения влияния их на солевой состав воды.

Для коллоидного состояния характерна еще большая степень дисперсности растворенного вещества; диаметр коллоидных частиц лежит в пределах от 1 до 100 м. Из-за высокой степени раздробленности вещества поверхность частиц резко возрастает, и в коллоидных системах большое значение приобретают поверхностные явления, особенно адсорбция.³ Поэтому частицы коллоидов прочно связаны с растворителем, и коллоидная система является устойчивой. Коллоидные частицы столь малы, что их можно видеть только с помощью ультрамикроскопа; в целом коллоидный раствор может приобретать окраску или иметь опалесценцию (легкую мутность). В природных водах коллоидные примеси встречаются очень часто, но в малых количествах. К ним, например, относятся различные органические субстанции как живого вещества, так и являющиеся продуктами распада животных и растительных организмов. Коллоиды органических веществ содержат в своем составе различные элементы (N, P, S, Si) и являются одним из источников поступления их в воду. В коллоидном состоянии в природных водах часто находятся соединения Fe и Si. К сожалению, коллоиды в природных водах еще мало изучены, хотя их исследование представляет для гидрохимии большой интерес.

К дисперсным системам относятся и растворы, под которыми, в узком смысле, обычно принято подразумевать молекулярные или ионные растворы твердых, жидких и газообразных веществ в жидкой среде. Гидрохимия имеет дело преимущественно с еще более узкой областью растворов — водными растворами встречающихся в природных водах твердых и газообразных веществ.

Растворимость твердых веществ. В науке в настоящее время имеется только формальная термодинамическая теория, обобщающая условия растворимости веществ с количественной стороны. Подробности и самый характер механизма процесса растворения до сих пор неясны, хотя нам известны факторы, влияющие на растворимость.

Растворимость твердых тел прежде всего зависит от природы растворяемого вещества, природы растворителя и температуры. Давление, меняющееся в природных условиях незначительно (если не считать глубинных вод земной коры и океана), практически не влияет на растворимость твердых тел, за исключением, конечно, тех случаев, когда растворимость зависит от присутствия газов.

¹ м. — миллимикрон, равен 10^{-6} м.м.

² μ — микрон, равен 10^{-3} м.м.

³ Адсорбцией называется явление изменения концентрации растворенного вещества в поверхностном слое жидкости на границе с твердыми веществами, другими жидкостями и газом. Адсорбция вызывается тем, что молекулы, находящиеся в поверхностном слое, отдают часть силовых линий своего поля нижележащим молекулам, в то время как другая часть их над жидкостью остается ненасыщенной и способна притягивать молекулы других веществ.

В гидрохимии приходится иметь дело преимущественно с растворами солей, поэтому в качестве примера рассмотрим процесс растворения соли в воде.

Произведенные на основе рентгеноскопических данных расчеты показали, что в кристаллах солей находятся не молекулы, а ионы. Например, хлористый натрий имеет кристаллы формы куба, причем в узлах мельчайшей ячейки кристалла находятся поочередно расположенные ионы Na^+ и Cl^- (рис. 7). Таким образом, каждый ион Cl^- окружен шестью ионами Na^+ и, наоборот, каждый ион Na^+ — шестью ионами Cl^- .

Находящиеся в кристаллах соли ионы, имея разномынный заряд, связываются силами электростатического притяжения. Работа, требуемая для нарушения этой связи, измеряется величиной так называемой энергии кристаллической решетки. Величина энергии кристаллической решетки неодинакова для различных веществ и зависит от радиуса и заряда ионов, расстояния между ними, характера решетки и пр.

Для растворения соли необходимо разрушить ее кристаллическую структуру, т. е. преодолеть силы кристаллической решетки, поэтому растворимость находится в обратной зависимости от энергии решетки. При растворении соли, энергии кристаллической решетки противостоит энергия гидратации, зависящая от сил, действующих между молекулами воды и ионами.

Как уже указывалось, благодаря наличию большой величины диполя молекула воды может притягивать заряженные частицы. При соприкосновении соли с водой ионы, составляющие кристаллическую решетку этой соли, будут притягиваться противоположно заряженными частями молекул воды. Так, например, при погружении в воду кристалла NaCl , ион Na (катион) будет притягиваться отрицательно заряженной частью молекулы воды, а ион Cl (анион) положительно заряженной (рис. 8). Если при этом энергия гидратации будет достаточно велика по сравнению с энергией кристаллической решетки, то ионы будут оторваны от последней и перейдут в раствор.

Рис. 8. Разрушение ионной решетки кристалла NaCl полярными молекулами воды при растворении.

В растворе ионы разобщаются молекулами воды, которые окружают их, ориентируясь своими противоположными по заряду частями, образуя так называемую гидратную оболочку (рис. 9). Гидратная оболочка является очень устойчивой, и при кристаллизации многих солей часть ее сохраняется даже в твердом состоянии (так называемая кристаллизационная вода, например $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие) и теряется только при повышенной температуре (например, у гипса — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 200°).

Количественно ослабление связи между ионами в растворе можно видеть из закона Кулона, согласно которому сила притяжения F между двумя заряженными частицами будет прямо пропорциональна произведению их зарядов e и обратно пропорциональна квадрату расстояния r :

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\epsilon \cdot r^2}.$$

Входящий в знаменатель коэффициент пропорциональности ϵ показывает, во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в данной среде меньше, чем в пустоте. Он зависит от природы растворителя и называется диэлектрической

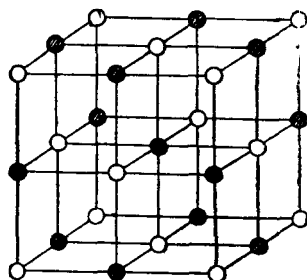


Рис 7 Внутреннее строение кристалла NaCl .

аштрихованные кружки — ионы Na , незаштрихованные — ионы Cl

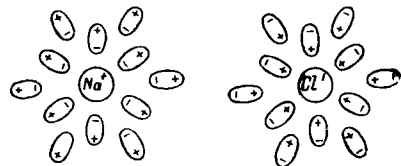
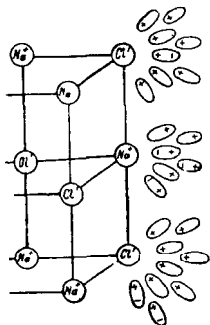


Рис. 9. Ионы с гидратной оболочкой из ориентированных полярных молекул воды.

постоянной среды. Очевидно, чем больше ее величина, тем меньше сила F . Для воды диэлектрическая постоянная по сравнению с другими жидкостями особенно велика, что видно из табл. 5.

Таблица 5

Величина диэлектрической постоянной некоторых жидкостей

Жидкость	Величина ϵ	Жидкость	Величина ϵ
Бензол	2,3	Амилловый спирт	16
Ксилол	2,5	Ацетон	21
Сероуглерод	2,6	Уксусная кислота	21
Эфир серный	4,5	Этиловый спирт	26
Хлороформ	5,1	Метиловый спирт	32
Этилацетат	6,1	Вода	81

Опыт показывает, что при взаимодействии соли с водой имеют место два одновременно протекающие процесса: переход ионов из твердого состояния в раствор (растворение) и переход ионов из раствора на кристалл (кристаллизация). Скорость первого процесса прямо пропорциональна поверхности кристалла, в то время как скорость второго находится в прямой зависимости от общего содержания ионов в растворе.

По мере того как часть молекул воды расходуется на образование гидратных оболочек, оторвавшихся от кристалла ионов, растворение соли замедляется, а обратный процесс выделения ионов на кристалл с ростом концентрации раствора ускоряется. В момент, когда скорости обоих процессов сравняются, наступит равновесие, и растворение практически прекратится. Такой раствор, находящийся в равновесии с избытком растворимого вещества, называется насыщенным.

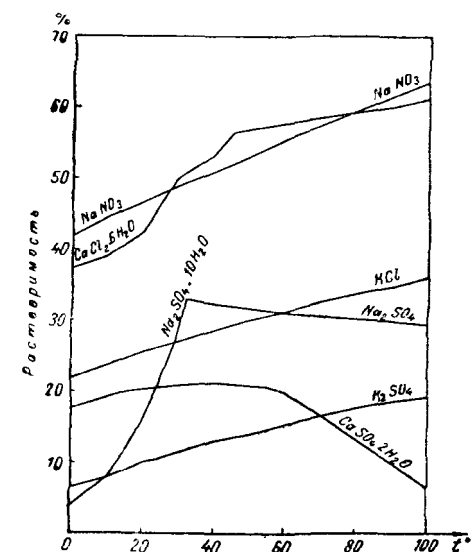
Растворение кристалла очень замедляется, если переходящие в раствор ионы не будут удаляться из слоя раствора, прилегающего к кристаллу. Однако оно все же будет происходить, так как молекулы воды, находя-

Рис. 10. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры.

щиеся в соседних слоях воды, притягивают перешедшие в раствор ионы, и благодаря этому будет наблюдаться движение ионов из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией. Этот процесс, называемый диффузией, протекает медленно, и растворение во много раз ускоряется, если производить смену растворителя (искусственное перемешивание, движение воды в реке и т. п.).

Дальнейшее увеличение растворимости после насыщения раствора возможно обычно только при повышении температуры. Повышение температуры увеличивает колебательные движения частиц в кристаллической решетке, тем самым ослабляя в ней силы ионных связей. Это позволяет воде легче разрушить решетку и увеличивать растворимость вещества.

Увеличение растворимости с повышением температуры наблюдается почти для всех твердых тел, как это видно по кривым растворимости некоторых встречающихся в природе солей (рис. 10). Уменьшение растворимости и интервале между



40 и 100° наблюдается только у немногих тел, например у CaSO_4 . Перегиб кривой у Na_2SO_4 объясняется разным содержанием кристаллизационной воды в образующихся осадках и связанной с этим различной растворимостью (выше 32° в равновесии с водой находится Na_2SO_4 , ниже $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). При температурах выше 100° (под давлением выше 1 атмосферы) большинство солей показывает, подобно гипсу, уменьшение растворимости с температурой.

Растворимость веществ при различной температуре находится экспериментально и часто выражается для удобства вычисления математической формулой общего вида:

$$P = a + bt + ct^2 + dt^3 + \dots,$$

где a , b , c , d — коэффициенты, находимые опытным путем для каждого вещества¹. Например, для хлористого натрия $a = 25,8$, $b = 0,0248$, c и $d = 0$. Следовательно, при 20° растворимость NaCl будет равна

$$P = 25,8 + 0,0248 \cdot 20 = 26,296 \text{ г в } 100 \text{ мл воды.}$$

Величины растворимостей для различных веществ обычно приводятся в справочниках.²

При понижении температуры насыщенного раствора часть вещества начинает переходить из раствора в осадок, осаждаясь в виде кристаллов. Некоторые вещества при медленном охлаждении могут образовывать пересыщенные растворы, в которых содержание вещества больше, чем должно быть в насыщенном растворе. Подобные растворы неустойчивы и при сотрясении или внесении кристаллов начинают быстро выделять избыток вещества.

Таким образом, при растворении происходит разобщение ионов молекулами растворителя. Этот процесс называется диссоциацией. Для веществ, решетка которых составлена ионами, диссоциация в разведенных растворах протекает полностью, но с увеличением концентрации при сближении ионов некоторая часть ионов может вновь образовывать молекулы. Эти вещества называются сильными электролитами.

Кроме сильных электролитов, в растворе могут находиться так называемые неэлектролиты, молекулы которых хотя и имеют гидратную оболочку, но не диссоциируют на ионы. Примером неэлектролитов в природных водах могут служить молекулы газов O_2 и N_2 . Промежуточное положение между сильными электролитами занимают слабые электролиты, у которых только часть молекул подвергается диссоциации. Величина диссоциации у слабых электролитов измеряется степенью диссоциации, подразумевая под этим процент диссоциированных молекул по отношению к общему числу растворенных молекул. Величина степени диссоциации зависит от концентрации электролита, и при уменьшении ее она увеличивается.

В предыдущей главе было указано на сложность строения воды в чистом ее виде. Полная картина структуры растворов несомненно сложнее, чем это схематически обрисовано выше. Появление среди пространственно ориентированных молекул воды ионов, создающих силовые поля, будет нарушать кристаллическое строение воды. Процесс растворения не является простым физическим явлением. Он сопровождается не только разъединением частиц растворяемого вещества, но и глубоким изменением структуры воды, причем, повидимому, различным в зависимости от природы вещества и температуры.³

¹ Способом наименьших квадратов по результатам ряда опытных определений растворимости вещества при различных температурах.

² Например, в „Спутнике химика“, ч. II.

³ Представление о сложности водного раствора будет еще полнее, если учесть наличие в воде по современным представлениям, хотя и в малых количествах, других соединений водорода с кислородом, а именно: H_2O_2 , H_2O_2 , OH (свободный гидроксил), HO_2 (пергидроксил). Эти соединения в значительной степени влияют на ход химических реакций в водных растворах, принимая участие в них в качестве промежуточных продуктов.

Растворимость газов. Растворимость газов в воде зависит от природы газа, температуры и давления. По величине растворимость встречающихся в природе газов весьма различна (табл. 6).

Таблица 6

Растворимость некоторых газов в воде при температуре 0° и парциальном давлении газа в 760 мм (в мг/л)

Газ	Растворимость	Газ	Растворимость
O ₂	49,22	H ₂	21,48
N ₂	23,59	CO ₂	1 713
Ar	57,8	CH ₄	55,63
He	9,7	H ₂ S	4 630

Характерна большая растворимость в воде CO₂ и H₂S, объяснимая химическим взаимодействием этих газов с водой. Различие в растворимости других газов зависит отчасти от изменения их молекул под влиянием силового поля молекул воды. Молекулы газов N₂, O₂ и других, как уже указывалось выше (стр. 10), являются неполярными, и дипольный момент их равен нулю. Однако когда подобная молекула попадает в силовое поле молекул воды, ее электронные оболочки несколько смещаются, и центры положительных и отрицательных зарядов уже не совпадают. В результате молекула газа приобретает так называемый индуцированный диполь, который способствует притяжению ее молекулами воды. Величина индуцированного дипольного момента у газов прямо пропорциональна растворимости данного газа в воде.

Растворимость газа в воде обычно падает с повышением температуры.

Зависимость растворимости газа в воде от давления определяется законом Генри, согласно которому *растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению, под которым находится жидкость*. Совершенно очевидно, что чем больше молекул газа будет находиться в единице объема над жидкостью, т. е. чем больше будет его давление, тем больше их попадает в раствор. Закон Генри хорошо соблюдается при сравнительно малых давлениях и для мало растворимых газов. Математически закон Генри можно выразить следующей формулой:

$$C = K \cdot P,$$

где C — растворимость газов в граммах на 100 мл воды, P — давление данного газа над раствором в атмосферах и K — коэффициент пропорциональности, выражающий растворимость газа при давлении, равном одной атмосфере. Величина K для некоторых газов при разных температурах приводится в табл. 7.

Например, требуется определить растворимость кислорода при 10° и давлении в 0,21 атм. В соответствии с формулой и таблицей имеем

$$C = 0,21 \cdot 53,7 = 11,3 \text{ мг O}_2/\text{л}.$$

Если над раствором присутствуют еще другие газы, то растворимость газов определяется законом Генри — Дальтона, по которому *растворимость смеси газов в жидкости пропорциональна парциальному (частичному) давлению каждого из них над раствором*.

Из этого закона следует, что растворимость газа не будет меняться от присутствия другого газа и зависит только от того давления, которое создает этот газ, находясь как бы один над раствором. Парциальное давление этого газа над раствором будет являться частью давления смеси, пропорциональное содержанию

данного газа в смеси. Закон Генри — Дальтона объясняет многие явления с растворимостью газов в природных водах. На основе этого закона понятно, почему, например, в воде, соприкасающейся с воздухом, азота содержится больше,

Таблица 7

Растворимость некоторых газов в воде при парциальном давлении $P = 1$
(в мг/л)

Температура	Кислород	Двуокись углерода	Сероводород
0°	69,48	3 347	7 027
1	67,58	3 214	6 805
2	65,76	3 091	6 589
3	64,01	2 979	6 380
4	62,34	2 872	6 178
5	60,74	2 774	5 984
6	59,20	2 681	5 795
7	57,75	2 590	5 614
8	56,33	2 494	5 441
9	54,99	2 404	5 273
10	53,70	2 319	5 112
11	52,48	2 240	4 965
12	51,29	2 166	4 823
13	50,11	2 099	4 686
14	49,08	2 033	4 556
15	48,04	1 971	4 430
16	47,03	1 904	4 309
17	46,09	1 845	4 195
18	45,15	1 789	4 086
19	44,28	1 736	3 982
20	43,39	1 689	3 929
25	39,32	1 450	3 432
30	35,88	1 250	—
35	33,15	1 106	—
40	30,81	974	—
45	28,60	862	—
50	26,57	762	—

чем кислорода, хотя растворимость первого вдвое меньше, чем второго. Действительно, при процентном содержании в воздухе $N_2 : O_2 = 78 : 21$ парциальное давление газов будет равно для N_2 0,78 атм и для O_2 0,21 атм, и, следовательно, растворимость этих газов при 0° равна

$$P_{N_2} = 0,78 \cdot 29,8 = 23,2,$$

$$P_{O_2} = 0,21 \cdot 69,5 = 14,6 \text{ мг/л.}$$

Газы H_2S и H_2 , парциальное давление которых в атмосфере практически равно нулю, не накапливаются в водоемах у поверхности, и если в силу каких-либо местных условий они и попадают в воду, то происходит их выделение в атмосферу, так как обратное поступление из атмосферы не может иметь место.

Газы, растворенные в воде, всегда стремятся притти в равновесие соответственно с их парциальным давлением в атмосфере. Если их содержание в воде меньше, чем это следовало бы по закону Генри — Дальтона, то происходит поглощение газов из атмосферы (процесс инвазии), наоборот, при большем содержании наблюдается выделение их (эвазия). Именно поэтому сельтерская вода, насыщенная CO_2 , на воздухе быстро теряет растворенный газ до тех пор, пока содержание его в ней не придет в соответствие с законом Генри — Дальтона. Наоборот, чистейшая дистиллированная вода в воздухе поглощает определенное количество CO_2 до наступления равновесия с CO_2 в воздухе.

Процессы инвазии и эвазии газов в растворе протекают медленно, и для того, чтобы содержание растворенного газа в воде пришло в равновесие с его парциальным давлением, в атмосфере требуется определенный, иной раз значительный, промежуток времени. Наступление газового равновесия может быть ускорено, если раствор будет перемешиваться. Это обстоятельство имеет очень важное значение для содержания газов в водоемах.

Растворимость газов в солевом растворе будет ниже, чем в чистой воде. Для кислорода, например, повышение количества растворенных солей до 40 г в 1 кг воды понижает содержание его на $\frac{1}{4}$ (табл. 8).

Таблица 8

Содержание CO_2 в морской воде при различной солености (при температуре 0° и парциальном давлении в 760 мм)

Содержание солей, г/кг	O_2 , мг/л	Содержание солей, г/кг	O_2 , мг/л
0	10,29	25	8,68
5	9,97	30	8,36
10	9,65	35	8,04
15	9,33	40	7,72
20	9,00		

Уменьшение растворимости газов в растворе объясняется тем, что значительная часть молекул воды уже ориентирована вокруг растворенных ионов и для удержания молекул газа их остается меньшее число.

Форма выражения концентрации растворов. О концентрации раствора часто можно судить по его названию, которое дается в соответствии с содержанием вещества. Различают, например, растворы насыщенный и ненасыщенный, концентрированный и разбавленный, крепкий и слабый. Но эти определения являются общими и весьма условными. Существуют более точные способы выражения концентрации вещества в растворе. Форма их различна и зависит от величины концентрации раствора, его характера и целей применения.

Можно выделить четыре основных группы способов выражения концентрации растворов:

1) Измерение концентрации по плотности. а) Измерение в градусах Боме,¹ способ, применяемый преимущественно для выражения концентрации растворов крепких кислот и щелочей, а также рассолов. В настоящее время шкала Боме применяется редко и заменяется выражением через удельный вес. Между градусами Боме (Be°) и удельным весом (d) существует следующая зависимость:

$$d = \frac{144,3}{144,3 - \text{Be}^\circ} \quad \text{и} \quad \text{Be}^\circ = 144,3 - \frac{144,3}{d}.$$

б) Измерение по удельному весу, способ, применяемый для многих растворов с значительной концентрацией (особенно кислот и щелочей). Для природных вод с минерализацией свыше 1—2 г/кг определение удельного веса необходимо для пересчетов результатов объемных определений на единицу веса воды. При изучении морей соленость воды выражается не только в специальных единицах, но и по удельному весу.

2) Измерение концентрации раствора по весу вещества на единицу веса раствора. а) По весовым процентам (‰), т. е. количеству граммов вещества в 100 г готового раствора. Следует отметить, что часто этой формой неверно называют раствор, приготовленный растворением a граммов вещества в 100 мл раствора,

¹ Шкала Боме построена таким образом, что ноль ее соответствует плотности дистиллированной воды, а 15° — плотности 15-процентного раствора NaCl.

в то время как для приготовления α -процентного раствора надо растворить α граммов вещества в $(100 - \alpha)$ граммов воды. б) По весовым промилле ($^0/_{00}$), т. е. количеству граммов вещества в 1 кг раствора. Способ, применяемый для природных вод с минерализацией свыше $1-2^0/_{00}$. в) В весовых частях на миллион частей раствора (parts per million). Способ, применяемый в США для выражения концентрации пресных вод (почти соответствует выражению в миллиграммах на литр).

3) Измерение концентрации раствора по весовому количеству растворенного вещества в единице объема раствора. а) По количеству растворенного вещества в граммах на 100 мл воды. Способ, применяемый для приготовления растворов с приблизительной концентрацией; неудобен из-за того, что неизвестно, сколько вещества будет находиться в единице объема готового раствора. б) По количеству миллиграммов растворенного вещества в 1 л раствора (мг/л). Способ, широко применяемый в гидрохимии для выражения концентрации в мало минерализованных водах (до $1000-2000$ мг/л) и в анализе для стандартных растворов с малой концентрацией. в) По количеству миллиграммов растворенного вещества в 1 м³ (или тонне, что для малых концентраций безразлично). Выражение, применяемое в гидрохимии для очень малых концентраций.

4) Измерение концентрации раствора в грамм-молекулярной или грамм-эквивалентной концентрации. а) По числу грамм-молекул растворенного вещества в 1 л или 1 кг (в зависимости от концентрации) раствора. Для выражения концентрации в этой форме надо число граммов вещества, находящегося в единице объема или веса, разделить на его молекулярный вес. Например, при содержании 147,1 г H_2SO_4 в 1 л грамм-молекулярная концентрация будет равна $\frac{147,1}{98,08} = 1,5$, т. е. рас-

твор будет содержать 1,5 грамм-молекулы H_2SO_4 (или сокращенно 1,5 моля). б) По числу грамм-ионов растворенного вещества в 1 л (или 1 кг) раствора. Форма, сходная с молекулярной, и для выражения в ней надо число граммов данного иона, содержащегося в единице объема или веса, разделить на его ионный вес. Например, при содержании в 1 л раствора 192,12 г $SO_4^{''}$ грамм-ионная концентрация будет равна $\frac{192,12}{96,06} = 2$. Эта форма, так же как и молярная, употребляется

для расчетов при изучении химических равновесий (стр. 24). Для обозначения этих концентраций принято ставить химические формулы веществ в квадратные скобки, например: $[H_2SO_4]$, $[SO_4^{''}]$. в) По числу грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л (или 1 кг) раствора. Аналогично предыдущим двум способам, надо количество граммов вещества, содержащегося в литре раствора, разделить на эквивалентный вес. При этом эквивалентный вес вещества будет зависеть от того, в какой форме дано его содержание, т. е. в виде молекулы (H_2SO_4) или иона ($SO_4^{''}$). В первом случае эквивалентный вес будет равен $\frac{98,08}{2} = 49,04$, во втором

$\frac{96,06}{2} = 48,03$. Кроме того, надо иметь в виду, что эквивалент для некоторых веществ в разных реакциях неодинаков. Способ выражения концентрации раствора в эквивалентах удобен тем, что растворы с равным количеством эквивалентов в литре реагируют между собой в равных объемах. Поэтому в аналитической химии широкое распространение получили так называемые нормальные растворы, т. е. растворы, в литре которых содержится определенное число или частей грамм-эквивалентов вещества. Если раствор содержит 2,0 г-эка вещества, то он называется двухнормальный (2,0 N), 1,0 г-эка — нормальный (1,0 N), десятую часть — децинормальный (0,1 N), 0,05 г-эка — пятисантинормальный (0,05 N) и т. д.

В качестве примера расчета определим, сколько миллилитров H_2SO_4 с удельным весом 1,84 надо взять для приготовления 1 л 0,1 N раствора. Грамм-эквивалентный вес H_2SO_4 равен $(1,008 \cdot 2) + 32,06 + (16 \cdot 4) = 98,08$. Следовательно, грамм-эквивалент равен $\frac{98,08}{2} = 49,04$ и 0,1 часть его $\frac{49,04}{10} = 4,904$. Из таблиц

справочника находим, что H_2SO_4 с удельным весом 1,84 содержит 96% H_2SO_4 и 4% H_2O . Следовательно, надо взять данной кислоты не 4,904, а $4,904 \cdot \frac{100}{96} = 5,108$ г. Однако практически удобнее отмерять, а не отвешивать кислоту. Поэтому, разделив найденное число на удельный вес, получим требуемый объем: $\frac{5,108}{1,84} = 2,77$ мл.

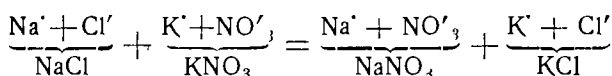
Если в приведенных выше трех формах молекулярно-эквивалентных концентраций взять величины в 1000 раз меньшие, то получаются соответственно: миллиграмм-моли, миллиграмм-ионы и миллиграмм-эквиваленты. Последние (мг-экв) широко применяются в гидрохимии.

Помимо перечисленных форм, для выражения концентрации жидких веществ есть еще способ изображать разбавление в виде объемов насыщенного раствора к объему растворителя, например: „раствор H_2SO_4 (1:3)“ означает, что один объем концентрированной H_2SO_4 смешан с тремя объемами дистиллированной воды. Применяются также объемные проценты, т. е. количество миллилитров данной жидкости в 100 мл раствора.

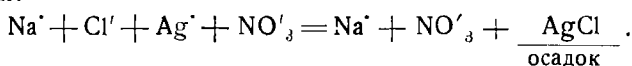
Для выражения концентрации газов в растворе пользуются: 1) числом объемов газа, растворенных при 760 мм в одном объеме растворителя (так называемый бунзеновский коэффициент абсорбции), 2) числом граммов газа, растворенных в 100 мл раствора, 3) числом миллиграммов газа, растворенных в литре раствора, объемными процентами и промилле.

Ионное равновесие в растворе

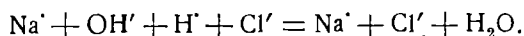
Ионные реакции. В водном растворе, в результате беспорядочного теплового движения ионов, происходят непрерывные их столкновения. При этом одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга, а разноименные, если протяжение будет достаточно интенсивное, могут сбросить свою гидратационную оболочку и образовать молекулу или даже зародыши кристаллов. Например, при смешении раствора NaCl с раствором KNO_3 в растворе будут присутствовать только ионы, так как образование солей NaNO_3 и KCl не будет происходить из-за полной диссоциации всех четырех солей. Так как положение в реагирующей системе до и после смешивания осталось неизменившимся, то, очевидно, реакция не происходит, т. е.



Но положение изменится, если вместо KNO_3 прилить AgNO_3 . В этом случае при столкновении ионов Cl^- и Ag^+ будут образовываться прочные молекулы, а затем и кристаллики труднорастворимого AgCl , который будет выделяться в виде осадка. Непрерывное удаление из сферы реакции в осадок AgCl будет способствовать протеканию реакции:



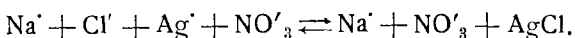
В системе после смешения произошло изменение: уменьшение числа ионов Ag^+ и Cl^- и появление молекул AgCl . То же самое будет происходить, если смешивать, например, растворы HCl и NaOH . Образование прочных молекул H_2O связывает ионы H^+ и OH^- , и реакция будет протекать по уравнению



Химическая реакция в растворе, следовательно, будет протекать только в том случае, если между определенными ионами силы притяжения при данных условиях больше сил гидратации, и образующиеся из них молекулы и кристаллы в резуль-

тате этого являются мало диссоциированными или, вообще, выходят из раствора (в осадок или в виде газа).

Но и эти две реакции не протекают полностью до конца, т. е. так, чтобы Ag^+ и Cl^- исчезли из раствора и были целиком связаны в молекулы AgCl , а ионы H^+ и OH^- в молекулы H_2O . Почти все вещества в той или иной мере растворимы и диссоциированы, и вследствие этого полное удаление ионов невозможно. Одновременно с реакцией, по которой из части ионов образуются молекулы, протекает и другая реакция распада молекул на ионы. Для наших примеров с образованием молекул AgCl и H_2O первая (прямая) реакция будет протекать слева направо, вторая (обратная), наоборот, — справа налево. Подобные реакции, протекающие одновременно в одной и той же реагирующей системе в разных направлениях, называются обратимыми, и в уравнениях, изображающих их, вместо знака равенства ($=$) ставятся противоположно направленные стрелки (\rightleftharpoons). Например, реакцию образования AgCl следует изобразить следующим образом:



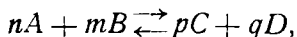
Большинство простейших химических реакций являются обратимыми.

Скорость химической реакции, идущей слева направо (измеряемой количеством грамм-молекул, образующихся в единицу времени в единице объема), вначале будет несравненно больше скорости обратной реакции, так как число ионов, а следовательно, и вероятность столкновения между ними значительно больше. Но по мере уменьшения числа ионов и, как следствие этого, увеличения числа молекул скорость прямой реакции замедляется, а скорость обратной, наоборот, увеличивается. Наконец, может наступить момент, когда скорости сравняются, т. е. установится такое положение, при котором будет образовываться по прямой реакции столько молекул, сколько одновременно по обратной реакции будет распадаться на ионы.

В таком положении реагирующая система будет находиться в состоянии химического равновесия. Это, однако, не следует понимать так, что при наступлении химического равновесия в растворе будет находиться равное количество веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся после реакции. Будут равны лишь скорости образования веществ по прямой и обратной реакциям. Для пояснения можно провести следующую, хотя и весьма отдаленную аналогию. Если имеются две смежные комнаты, из которых через общую дверь входят и выходят люди, то равновесие установится в тот момент, когда количество людей, проходящих через дверь в разных направлениях, будет одинаковое, хотя количество их в комнатах может быть совершенно различным.

Положение, при котором установится равновесие, будет зависеть прежде всего от природы реагирующих веществ, т. е. от их растворимости и диссоциации. Равновесие, очевидно, всегда будет склоняться в сторону реакции, при которой образуются малодиссоциированные и малорастворимые вещества, выходящие из „сферы реакции“. Кроме того, на положение равновесия будут влиять температура и давление.

Закон действия масс. Положение равновесия реагирующей химической системы характеризуется величиной константы равновесия, которую можно вывести на основании следующих рассуждений. Опытным путем доказано, что *скорость химической реакции при постоянной температуре и давлении прямо пропорциональна произведению молярной (и ионной) концентрации реагирующих веществ* (закон действующих масс Гильберга и Вааге). Следовательно, если имеется химическая реакция с установившимся равновесием согласно уравнению



то скорость прямой реакции выразится формулой

$$V_1 = K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m,$$

а скорость обратной реакции

$$V_2 = K_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q.$$

Здесь K_1 и K_2 являются коэффициентами пропорциональности, соответственно характеризующими скорость прямой и обратной реакций.

При наступившем равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, т. е. $V_1 = V_2$, откуда

$$K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m = K_2 \cdot [C]^p \cdot [D]^q,$$

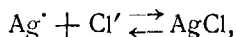
преобразуя имеем:

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^n \cdot [B]^m} = \text{const} = K.$$

Это выражение является математической формулировкой закона действующих масс, который может быть определен так: *при наступлении химического равновесия, при постоянной температуре и давлении, отношение произведения грамм-молекулярных концентраций веществ, образовавшихся в результате реакции, к произведению концентрации веществ, вступивших в реакцию, есть величина постоянная.* Не следует забывать, что входящие в числитель и знаменатель величины, заключенные в квадратные скобки, выражены в грамм-молекулярной или грамм-ионной форме (стр. 21), а также и то, что эти концентрации являются концентрациями веществ в момент наступления равновесия, а не первоначальной концентрацией до начала реакции.

Константа K , постоянная для данной температуры и давления, характерна для каждой химической реакции и показывает положение наступившего равновесия. Очевидно, если K очень мало, что может быть только при незначительной величине числителя по сравнению с знаменателем, то реакция протекает слева направо незначительно, и равновесие сдвинуто влево. Наоборот, при K , большем единицы, равновесие сдвинуто вправо.

Знание закона действующих масс позволяет управлять течением химических реакций. Допустим, надо, чтобы вышеприведенная реакция с образованием AgCl протекала полнее слева направо, т. е. чтобы в растворе осталось как можно меньше ионов Ag и Cl . (Это бывает необходимо, например, при количественном определении содержания Cl' весовым методом) Так как концентрации Na' и NO_3' в реакции остаются неизменными, то их можно не писать в уравнении, которое тогда может быть изображено следующим образом:



или в соответствии с законом действующих масс:

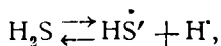
$$\frac{[\text{Ag}'] \cdot [\text{Cl}']}{[\text{AgCl}]} = K.$$

Если в раствор добавить большой избыток ионов Ag' , то числитель с увеличением Ag' увеличится. Так как величина константы K постоянна, то для того, чтобы отношение осталось неизменным, должен возрасти знаменатель. Но концентрация Ag' может возрастать только в том случае, если ионы Cl' будут связываться с Ag' в молекулы AgCl . Следовательно, в результате добавления избытка Ag' количество ионов Cl' в растворе будет уменьшаться.

Знание константы равновесия позволяет производить расчеты концентраций при установившемся равновесии, определяя содержание одного из ионов по известным содержаниям других ионов.

Пусть, например, требуется рассчитать, какова грамм-ионная концентрация HS' , если $[\text{H}_2\text{S}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$, а $[\text{H}'] = 10^{-6}$.

Сероводород диссоциирует в воде по уравнению



поэтому имеем

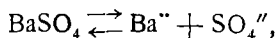
$$\frac{[H'] \cdot [HS']}{[H_2S]} = K = 0,91 \cdot 10^{-7},$$

откуда

$$[HS'] = K \frac{[H_2S]}{[H']} = 0,91 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{10^{-6}} = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ г-моля, или } HS' = 0,75 \text{ мг/л.}$$

Подобный способ определения концентраций позволяет сделать расчеты содержания таких веществ, определить которые часто иначе не представляется возможным (стр. 44). В растворе приходится нередко встречаться с равновесием нескольких химических систем, связанных друг с другом. В этом случае расчеты будут несколько сложнее.

Произведение растворимости. Из закона действующих масс выводится важное понятие — произведение растворимости, позволяющее производить расчеты концентраций ионов мало растворимых веществ. Рассмотрим это на примере определения концентрации $SO_4^{''}$ в насыщенном растворе над осадком $BaSO_4$. Хотя $BaSO_4$ очень плохо растворим, все же в растворе будет находиться некоторое количество $BaSO_4$, который диссоциирует по уравнению



следовательно,

$$\frac{[Ba^{''}] \cdot [SO_4^{''}]}{[BaSO_4]} = K,$$

откуда

$$[Ba^{''}] \cdot [SO_4^{''}] = K \cdot [BaSO_4].$$

Величина $[BaSO_4]$ мала и при наличии твердого $BaSO_4$ является постоянной, поэтому произведение двух постоянных величин является тоже постоянной величиной. Следовательно,

$$[Ba^{''}] \cdot [SO_4^{''}] = \text{const} = S_{BaSO_4} = 10^{-10}.$$

Но в растворе из каждой молекулы $BaSO_4$ образуется равное число ионов $Ba^{''}$ и $SO_4^{''}$, следовательно $[Ba^{''}] = [SO_4^{''}]$.

Тогда

$$[SO_4^{''}] = \sqrt{10^{-10}} \text{ г-моля в 1 л, или } SO_4^{''} = 10^{-5} \cdot 96 = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ г/л.}$$

Величина произведения растворимости является постоянной при данной температуре. Численное значение произведения растворимости для различных комбинаций ионов неодинаково; например: $S_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, а $S_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Несколько сложнее будет расчет, если молекула дает при диссоциации больше, чем два иона.

Например, пусть требуется определить концентрацию $Mg^{''}$ в насыщенном растворе $Mg(OH)_2$, если $S_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$. Имеем: $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{''} + 2OH'$,

отсюда

$$[Mg^{''}] \cdot [OH']^2 = 1,2 \cdot 10^{-11}.$$

Очевидно, что грамм-ионная концентрация OH' должна быть вдвое больше, чем $Mg^{''}$, так как из одной молекулы $Mg(OH)_2$ образуются два иона OH и один ион Mg . Следовательно,

$$2[Mg^{''}] = [OH'];$$

подставив, имеем:

$$S = [Mg^{''}] [2Mg^{''}]^2; [Mg^{''}] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,44 \cdot 10^{-4}.$$

Произведение растворимости показывает, что если меняется концентрация одного из ионов, то должно измениться в обратной зависимости содержание другого. Это позволяет рассчитывать концентрацию иона по любой известной концентрации другого иона. Рассчитаем в качестве примера содержание $\text{SO}_4^{''}$ в насыщенном растворе BaSO_4 , в литр которого было добавлено 0,1 г-моля BaCl_2 . Имеем

$$[\text{Ba}^{''}] [\text{SO}_4^{''}] = 10^{-10},$$

откуда

$$[\text{SO}_4^{''}] = \frac{10^{-10}}{[\text{Ba}^{''}]};$$

подставляя, имеем

$$[\text{SO}_4^{''}] = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9} \text{ г-моля (т. е. } 9,6 \cdot 10^{-8} \text{ г/л)}.$$

Сравнивая полученное с результатами ранее приведенных расчетов содержания BaSO_4 при эквивалентном содержании ионов Ba и SO_4 (стр. 25), мы видим, что *добавление в раствор ионов, общих с одним из данных ионов, понижает растворимость другого.*

В природных водах величина произведения растворимости определяет содержание ряда ионов, как, например, $\text{CO}_3^{''}$, $\text{SO}_4^{''}$, $\text{Mg}^{''}$ и $\text{Ca}^{''}$, т. е. растворимость солей CaSO_4 , MgCO_3 и CaCO_3 .

Расчеты по активностям. При рассмотрении ионного равновесия в растворе и затем при выводе закона действующих масс принималось во внимание взаимодействие реагирующей пары ионов и молекул растворителя, но не учитывалось влияние, которое оказывают прочие ионы друг на друга своими силовыми полями. Между тем, благодаря притяжению вблизи любого иона, помимо молекул растворителя, в среднем находится больше ионов противоположного этому иону знака, чем ионов одинакового с ним знака. Следовательно, на ион воздействуют и ионы другого вещества, причем тем сильнее, чем больше их заряд. Таким образом, в растворе ион находится под влиянием общего силового поля ионов. Это междуионное притяжение ослабляет эффект взаимодействия во время ионных реакций. Количественно это сказывается на уменьшении той концентрации, которая входит в выражение закона действующих масс для данного иона, т. е. оказывается, что „реальная“ концентрация в растворе не равна той „идеальной“ концентрации, при которой соблюдается закон действующих масс.

Эту идеальную концентрацию принято называть активностью иона. Между активностью a и концентрацией иона C существует следующая зависимость: $a = f[C]$, где f — так называемый коэффициент активности. Очевидно, чем выше концентрация ионов в растворе, т. е. чем ближе будут находиться ионы друг от друга, тем сильнее будет между ними взаимодействие и тем больше будет расхождение между концентрацией и активностью. При этом коэффициент активности будет уменьшаться. Наоборот, при разведении раствора междуионные силы будут ослабевать, и величина активности будет стремиться в пределе к концентрации иона в растворе.

Для приближенных расчетов, особенно при очень малых концентрациях (до 200 мг/л), поправка, вводимая коэффициентом активности, незначительна, но для вод с минерализацией свыше 0,5 г/л, не учитывая междуионного притяжения, можно получить сильно искаженные результаты.

Электростатическая теория водных растворов очень сложна и, разумеется, не может быть здесь изложена, однако для гидрохимических расчетов важно воспользоваться некоторыми выводами из нее.

Для вычисления величины активности необходимо определить коэффициент активности. Было найдено (Луисом и Рендалем), что коэффициенты активности ионов во всех растворах с одинаковой так называемой „ионной крепостью“ раствора одинаковы. Эта „ионная крепость“ характеризует интенсивность общего силового

поля в растворе и обозначается величиной l , пропорциональной грамм ионной концентрации иона c и его заряду z и может быть вычислена для сложного раствора по формуле

$$\Gamma = c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2.$$

Для этого можно воспользоваться еще следующей формулой, исходя непосредственно из содержания ионов в мг л:

$$\Gamma = k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots,$$

где c_1, c_2 и c_3 — концентрации ионов, а k_1, k_2 — коэффициенты пересчета, находящиеся по табл. 9.

Таблица 9

Ионы	Коэффициент	Ионы	Коэффициент
Ca	$0,1 \cdot 10^{-3}$	Cl'	$0,028 \cdot 10^{-3}$
Mg	$0,17 \cdot 10^{-3}$	SC ₄ '	$0,042 \cdot 10^{-3}$
Na	$0,043 \cdot 10^{-3}$	HCO'	$0,016 \cdot 10^{-3}$
K	$0,026 \cdot 10^{-3}$	NO ₃ '	$0,016 \cdot 10^{-3}$

Из электростатической теории Дебая и Хьюкеля Нойесом было выведено следующее простое соотношение между величиной Γ и f иона, имеющего заряд z :

$$\lg f = -0,295 z^2 \sqrt{\Gamma}^1$$

В качестве примера расчета активности вычислим концентрацию SO_4'' в насыщенном растворе BaSO_4 , при одновременном содержании в 1 л раствора 0,292 г Mg'' и 0,851 г Cl' . В соответствии с произведением растворимости имеем

$$f'' [\text{Ba}''] f' [\text{SO}_4'] = S_{\text{BaSO}_4}.$$

Учитывая, что $[\text{Ba}''] = [\text{SO}_4']$ (стр. 25), и то, что коэффициенты одинаково заряженных ионов равны между собой, получим

$$\text{SO}_4'' = \sqrt{\frac{10^{-10}}{(f'')^2}} = \frac{10^{-5}}{f''}.$$

Величина Γ здесь будет определяться только Mg' и SO_4' , так как содержание Ba' и SO_4'' очень мало:

$$\Gamma = 292 \cdot 0,17 \cdot 10^{-3} + 851 \cdot 0,028 \cdot 10^{-3} = 0,073,$$

$$\lg f'' = -0,295 z^2 \sqrt{0,073} = -0,316 \text{ и } f'' = 0,48;$$

окончательно имеем

$$\text{SO}_4'' = \frac{10^{-5}}{0,48} = 2,1 \cdot 10^{-5}$$

или

$$\text{SO}_4'' = 2,1 \cdot 10^{-5} \cdot 96 = 2,02 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

Сравнивая полученные результаты с содержанием SO_4'' в чистом растворе BaSO_4 ($0,96 \cdot 10^{-3}$), мы видим, что присутствие „посторонних“ ионов сильно увеличивает

¹ Коэффициент $f = -0,295$ получен нами для температуры 18° интерполяцией между значением коэффициента при 25° в $-0,298$ и значением его при 0° в $-0,268$. Для более точного подсчета f необходимо принять во внимание размер иона, для которого он подсчитывается, однако для настоящих целей этим можно пренебречь.

растворимость солей. Особенно сильно увеличивают растворимость двухзарядные ионы, создающие более сильное поле.

Для слабых электролитов при подобных расчетах надо предварительно умножить общую концентрацию каждого электролита на степень его диссоциации.

К сожалению, расчеты активностей, сравнительно легко производимые при малых концентрациях, при переходе к большим становятся слишком сложны и требуют определения еще дополнительных констант. Приведенные выше формулы позволяют довольно точно производить расчет при концентрации ионов до 50 мг-экв и с достаточным приближением при концентрации до 100 мг-экв.

ГЛАВА II

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

Формирование состава воды

Круговорот воды и ее состав. В естественных условиях вода почти нигде не встречается в чистом состоянии. В процессе своего круговорота вода, соприкасаясь с различными горными и осадочными породами и почвами, растворяет то или иное количество содержащихся в них веществ и превращается в раствор, часто весьма сложного состава. Этот комплекс водного раствора веществ, встречающихся в естественных условиях в поверхностных слоях литосферы, принято называть природной водой.

Уже при испарении с водной поверхности к водяным парам при наличии ветра примешиваются мельчайшие частицы влаги с растворенными солями. Далее вода при конденсации, тесно перемешиваясь с воздухом, насыщается находящимися в атмосфере газами, главным образом азотом и кислородом.

Но основное преобразование воды в раствор начинается только при выпадении влаги на земную поверхность. Просачиваясь через почву, вода обогащается солями и органическим веществом, меняет свой газовый состав. Еще большую роль в формировании химического состава воды играют подстилающие почву грунты, с которыми вода вступает в соприкосновение, профильтровавшись через почву.

Дальнейшая судьба химического состава воды будет зависеть от того, куда направит свой путь вода в сложном круговороте, непрерывно совершающемся в гидросфере. Состав ее будет различен в зависимости от того, останется ли она в верхних слоях земли, или будет вынесена в реки и озера, испарится ли в атмосферу, чтобы начать новый цикл круговорота, или будет вынесена реками в океан, или, наконец, проникнет ли в более глубокие слои земли, где под влиянием высоких температур и давлений будет обогащаться еще более сложным комплексом газов и твердых веществ.

Везде на своем пути вода под воздействием пород и почв, при смешении с водами другого состава, под влиянием испарения или разбавления атмосферными осадками, будет изменять свой состав. Качественный и количественный характер этих изменений весьма различен и будет зависеть от целого ряда физико-географических условий. Совокупность их и будет определять химический облик воды.

Факторы, определяющие состав воды. К числу условий, определяющих химический состав природной воды, можно отнести следующие две группы основных факторов. Первая группа — факторы, непосредственно воздействующие на воду (обогащающие ее ионами или поглощающие их): 1) состав почв, с которыми соприкасается вода, 2) литологический состав пород и грунтов, подстилающих почву, 3) действие живых организмов. Вторая группа — факторы, косвенно влияющие на химический состав воды: 1) климат, 2) условия водного питания и водообмена.

Почвенный покров, тесно соприкасающийся с водой, играет значительную роль в процессе формирования состава воды, особенно первичного, для выпадающих атмосферных осадков. Воздействие почв на химический состав природной воды

имеет двойной характер: во-первых, формирующий первичный состав фильтрующихся через нее атмосферных осадков, во-вторых, метаморфизирующий, при котором происходит качественное изменение ионного и газового состава воды, соприкасающегося в дальнейшем своем пути с почвой. Приобретаемый в обоих случаях, химический состав воды будет всецело зависеть от характера почвы. Если вода фильтруется через бедные солями торфянисто-тундровые почвы, то она обогащается большим количеством органических веществ и лишь в очень малой мере солями. Близкую к этому картину дают подзолистые и супесчаные почвы. Значительно больше обогащают солями воду черноземные и каштановые почвы, не говоря уже о солонцеватых. Степень влияния различных почв на воду, фильтрующуюся через них, видна по составу водных вытяжек из некоторых почв (табл. 10).

Таблица 10

Состав водных вытяжек некоторых почв (по Захарову)

Почвы	Сумма минеральных веществ в мг на 1 кг сухой почвы	Сумма органических веществ в мг на 1 кг сухой почвы
Супесь подзолистая, слегка торфянистая	154	1 194
Заболоченная суглинистая (из Чаквы)	629	544
Подзолистый суглинок (Смоленская обл.)	328	572
Светложелтый суглинок	510	321
Черноземный суглинок (Тульская обл.)	240	356
Темнокаштановый черноземный суглинок	380	430
Солонец, супесчаный и суглинистый (Астраханская обл.) .	1 304	416
Серо-коричневый суглинок (засолоненной Муганской степи)	7 800	2 110

В водных вытяжках почв различны не только общая сумма минеральных веществ, но и состав ионов (табл. 11).

Таблица 11

Химический состав водных вытяжек некоторых почв

Почвы	Содержание ионов в мг/кг сухой почвы						
	Cl'	SO ₄ "	CO ₃ "	Mg"	Ca"	Na'	K'
Степной гумусированный темнокоричневый песок	7	12	333	12	121	59	8
Лугово-болотная песчаная почва	68	19	645	32	36	300	99
Солончаковая почва (Ростовская обл.) . . .	2 436	1 491	132	839	2 466	4 085	136

Происходящие в почвах процессы окисления органических веществ вызывают расход кислорода и выделение углекислоты (в почвенном воздухе содержание CO₂ доходит до нескольких процентов), поэтому в воде, при фильтрации ее через почву, резко уменьшается количество кислорода и сильно возрастает содержание

углекислоты. Это обстоятельство особенно существенно для дальнейшего обогащения воды карбонатами из подстилающих почву пород.

Метаморфизация ионного состава воды обусловлена взаимодействием его с почвой. Почва, среди прочих составных частей, включает находящуюся в высокодисперсном состоянии коллоидную фракцию, которая может адсорбировать ионы из раствора. Коллоидная мицелла (мельчайшая частица коллоида) составлена из SiO_2 , Al_2O_3 и других отрицательно заряженных частиц, поэтому она адсорбирует только катионы, которые составляют ее так называемый поглощенный комплекс. Количество поглощенных катионов определяет емкость поглощения, или, по современным понятиям (Б. П. Никольский и В. И. Парамонова), обменную способность (количество 2-экв катионов, за исключением H^+ , находящихся в поглощенном состоянии в 1 кг почвы в равновесии с раствором, имеющим данное значение pH и данную концентрацию обменивающихся катионов), величина которой для различных почв варьирует от 0 до 700 мг-экв на 1 кг сухой почвы. Катионы поглощающего комплекса могут быть заменены в почве эквивалентным количеством других катионов, которые более сильно удерживаются в поглощающем комплексе. Интенсивность адсорбции катионов в отрицательно заряженных коллоидах возрастает с увеличением заряда иона, его радиуса и дипольного момента по следующему ряду: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , H^+ . Исключение составляет наименее гидратированный H^+ , наиболее легко поглощаемый почвами.

Наличие у почв избирательной адсорбции катионов, однако, не означает, что более устойчивый в поглощающем комплексе ион, например Ca^{++} , не может быть вытеснен менее энергично адсорбируемым ионом, например Na^+ . При взаимодействии поглощающего комплекса с ионами воды устанавливается подвижное равновесие, при котором катионы будут распределяться между поглощающим комплексом и раствором соответственно некоторым константам равновесия, и сдвиг равновесия в ту или иную сторону будет зависеть не только от рода иона, но и от соотношения концентраций. Поэтому, например, при больших концентрациях Na^+ в растворе он может постепенно заменить Ca^{++} или Mg^{++} в поглощающем комплексе. Этот процесс будет протекать быстрее и полнее при непрерывной смене раствора.

Это обстоятельство способствует тому, что при сильной фильтрации через почву чистой воды можно постепенно вымыть из нее все соли. При нормальном процессе почвообразования атмосферными водами будут вымываться больше всего ионы Na^+ . Поэтому почвы средних широт, например черноземы, будут иметь в составе своего поглощающего комплекса преимущественно Ca^{++} , а затем Mg^{++} . В северных широтах, отличающихся высокой влажностью, из почвы вымыты катионы металлов, и в поглощающий комплекс входит H^+ . Водородный ион, имеющий чрезвычайно малую концентрацию в природных водах (стр. 40), несмотря на высокую поглощаемость почвами, только постепенно вытесняет другие катионы вступая в поглощающий комплекс. В результате образуются характерные кислые почвы севера, емкость поглощения которых в той или иной мере насыщена H^+ . Воды сравнительно легко разрушают подобную кислую почву и вымывают из нее составные части: окислы железа, алюминия и частично кремния. Состав поглощенных катионов некоторых почв представлен в табл. 12.

Почвы, отдавая воде содержащиеся в ней соли, в свою очередь, имеют источники пополнения их в виде: 1) продуктов выветривания материнской породы, 2) солей грунтовых вод, 3) остатков отмирающих организмов после процесса минерализации, 4) солей, поступающих в почву с дождем и эоловой пылью.

Основное значение для химического состава воды имеет состав пород, с которыми вода соприкасается в своем круговороте. Литологический состав встречающихся в земной коре изверженных, метаморфических и осадочных пород чрезвычайно разнообразен, и степень воздействия их на воду весьма различна. Так же как и почва, породы воздействуют на воду двояко: обогащая ее ионами и метаморфизируя ее состав.

Большая часть пород, особенно коренных, представляющих собой сложные силикаты и алюмосиликаты, почти не растворимы в воде, и лишь при продолжительном

воздействию воды на них они, подвергаясь разрушению, образуют продукты, часть которых растворима. Из них важнейшими являются CaCO_3 , MgCO_3 , NaHCO_3 , KHCO_3 и силикаты. Активным агентом при этом является двуокись углерода, растворенная в воде.

Таблица 12

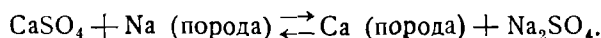
Состав поглощенных катионов некоторых почв

Почвы	Глубина, см	Горизонты	Емкость поглощения	Содержание поглощенных катионов, мг-экв			
				H ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺
Чернозем	0—15	A	53,3	—	46,5	6,8	—
	30—45	B	41,0	—	36,0	5,0	—
	90—105	C	36,8	—	32,1	4,7	—
	10—15	A ₂	12,1	9,5	1,7	0,9	—
	15—20	A ₂	4,6	3,2	1,0	0,4	—
Торфяно-подзолистая почва	30—35	B	4,3	0,3	2,1	1,9	—
	100—105	B	12,4	0,5	6,8	5,1	—
	6—14	A + A ₁	17,6	11,4	2,0	4,2	—
Латерит (Чаква)	14—15	B	10,9	8,5	0,9	1,1	—
	40—80	C	12,7	9,3	0,8	2,6	—
	135—175	D	10,9	8,2	0,5	2,2	—
Солонец	0—6		51,1	—	27,0	20,75	3,79
	5—10		43,7	—	22,75	16,72	4,83
	10—24		59,01	—	10,55	32,03	12,51
	24—27		69,21	—	13,85	39,82	15,54

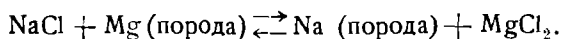
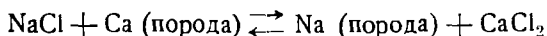
Значительно интенсивнее обогащают воду осадочные породы, как, например, известняки, доломиты, мергеля, гипс, каменная соль и др. Эти минералы являются главнейшими факторами обогащения природной воды ионами.

Метаморфизирующая роль пород в отношении природных вод сложна и еще недостаточно изучена. Тем не менее несомненно, что роль их в отношении формирования состава воды велика. Так же как и в почвах, здесь имеет место обменная адсорбция ионов из раствора с ионами, входящими в состав пород. Это видно из следующих примеров.

Появление важнейших ионов в природной воде: Cl' , SO_4'' , HCO_3' , Na^+ , Mg^{++} и Ca^{++} обязано растворению в воде сравнительно небольшого числа солей: NaCl , CaSO_4 , CaCO_3 , MgCO_3 и NaHCO_3 . Следовательно, в частности, для Ca^{++} должно было бы в воде соблюдаться следующее соотношение эквивалентов: $[\text{Ca}^{++}] \geq [\text{SO}_4'']$. Между тем, в водах с преобладанием SO_4'' и Na^+ часто наблюдается: $[\text{SO}_4''] \geq [\text{Ca}^{++}]$, т. е. часть SO_4'' как бы происходит от растворения других солей (Mg , Na), которые в осадочных породах обычно встречаются редко. Это может быть объяснено обменной адсорбцией Ca^{++} с Na , содержащимся в породах, например в глауконитах или щелочных глинах, по схеме



То же самое можно отметить и для наблюдающегося в сильно минерализованных водах соотношения эквивалентов: $[\text{Na}^+] < [\text{Cl}']$, т. е. положения, при котором появление иона Cl' в воде обусловлено как бы растворением солей CaCl_2 и MgCl_2 , которые в осадочных породах в естественном состоянии обычно наблюдаются очень редко. Образование подобного соотношения ионов можно представить как результат обменной адсорбции между Ca и Mg в породах и Na^+ в воде, при значительной концентрации последнего:



Этими процессами в значительной мере объясняется накопление больших количеств CaCl_2 и MgCl_2 в соляных озерах. К сожалению, изучение этих процессов с количественной стороны осложнено многообразием пород в природе, что затрудняет установление констант, характеризующих условия равновесия при данных обменных реакциях.

Аналогично породам ведут себя в отношении воды и грунты и илы на дне водоемов.

Деятельность живых организмов, населяющих водоемы, влияет на химический состав воды главным образом в отношении газов, некоторых ионов и общего содержания органического вещества (стр. 58). Большое воздействие на состав воды в ряде случаев оказывает деятельность человека. При современном развитии промышленности и наличии больших городов в водоемы попадает громадное количество сточных и промышленных вод, часто нарушающих естественный химический состав воды. Особенно влияют сточные воды бумажно-целлюлозных и химических предприятий, а также воды, откачиваемые из шахт и рудников (Донбасс, Кузбасс).

Растительный покров, являясь функцией климата, влияет на процессы почвообразования, влагооборот в почве, а также способствует подъему солей грунтовых вод в верхние слои почвы.

Из факторов, косвенно воздействующих на химический состав природных вод, наиболее сложную и важную роль играет климат. С одной стороны, он влияет на величину общей минерализации воды, вызывая концентрирование раствора при испарении, и, наоборот, разбавление при значительных осадках, с другой, климатические условия определяют тип почвы (ее поглощающий комплекс) и интенсивность протекающего процесса выветривания изверженных пород.

Климатические условия имеют значение особенно для вод суши, близких к поверхности земли. В зависимости от влажности климата, циркуляция почвенных и близких к поверхности грунтовых вод имеет тенденцию протекать в двух направлениях: сверху вниз в областях с большим количеством осадков и снизу вверх в засушливых пустынных зонах. В первом случае почвы и грунты будут хорошо промыты водой, и поверхностные воды в силу этого бедны солями. Во втором случае, наоборот, усиленное испарение будет способствовать подъему грунтовых вод к поверхности, где, в результате потери воды, происходит обогащение солями почвы, и, следовательно, поверхностные воды могут иметь повышенную минерализацию. Питание солями грунтовых вод почвы имеет место в определенное время года и в незасушливых районах, и этим в значительной мере объясняется наличие в почве солей.

Климат, как известно, зависит от широты местности, близости моря и морских течений, направления доминирующих ветров, рельефа местности и других условий. Таким образом, из этого видна сложная зависимость характера состава воды от физико-географических условий местности.

Условия водного питания и водообмена являются важным фактором, определяющим минерализацию воды. Минерализация подземных вод в сильнейшей мере зависит от скорости движения воды в породе, наличия трещин, глубины залегания вод, возможного подтока почвенных вод, инфильтрации речных и озерных вод и других условий. Для озера наличие стока всецело определяет величину минерализации, и бессточные озера всегда имеют значительно повышенную минерализацию воды. Состав воды реки будет во многом зависеть от того, имеет ли она подземное, ледниковое или поверхностное (особенно болотное) питание. Существенно будет также, имеет ли река приточность, теряется ли в песках, или протекает через озера.

Качественный состав воды. Влияние разобранных выше физико-географических условий на химический состав воды в конкретных условиях является еще более сложным, так как здесь выступает еще целый ряд более мелких косвенных обстоятельств, определяемых характером водного объекта. Так, состав воды будет меняться под влиянием воды притоков, перемешивания воды с разных глубин, течений, стонов и нагонов, неравномерности солнечной радиации и пр. При этих условиях, конечно, трудно ожидать, чтобы вода даже в пределах одного водного объекта, допустим озера или реки, оставалась однородной на всех его участках

и неизменной в течение некоторого промежутка времени. Различие условий создает неоднородность в химическом составе воды водоема в отдельных его участках, степень которой может быть иной раз весьма значительной.

Такая же изменчивость химического состава воды водоема наблюдается и во времени. Изменение в течение года характера питания, температуры воды и интенсивности солнечной радиации создают непрерывные перемены в химическом составе воды по сезонам, а для ряда ингредиентов и в течение суток. Наблюдающаяся изменчивость химического состава воды в пространстве и во времени составляет гидрохимический режим водного объекта, изучение которого является трудной и наиболее существенной задачей гидрохимии.

Соприкасаясь в своем круговороте с громадным числом разнообразных минералов, подверженных в той или иной мере растворению, природная вода включает в свой химический состав значительное число различных ингредиентов. До настоящего времени из 94 известных элементов в природной воде найдено 45. Но значительная часть из них присутствует в столь малых количествах, что не оказывает никакого влияния на свойства воды.

Часть элементов присутствует в виде элементарных ионов, но многие в виде сложных ионов различного состава. К числу наиболее важных ингредиентов в природной воде необходимо отнести следующие 9 ионов: Cl' , SO_4'' , HCO_3' , CO_3'' , Na' , K' , Mg'' , Ca'' , H' и 3 газа: O_2 , CO_2 , H_2S . Из прочих ингредиентов присутствуют: Br' , J' , F' , BO_2' , HSO_3' , HPO_4'' , $\text{H}_2\text{PO}_4'$, HS' , $\text{S}_2\text{O}_3''$, SO_3'' , Fe'' , Fe''' , Mn'' , Al , Si и из газов: N_2 и CH_4 . Прочие ингредиенты находятся в крайне рассеянном состоянии.

Ионный состав природной воды

Ионы галогенов. По общему количеству хлоридный ион в природных водах должен быть поставлен, среди прочих анионов, на первое место. Содержание его изменяется в самых широких пределах. В реках и озерах, особенно северных районов, с заболоченными и подзолистыми почвами содержание Cl' в воде ничтожно мало и измеряется миллиграммами и даже десятками миллиграмм на литр. Но с увеличением минерализации воды содержание Cl' растет абсолютно и относительно прочих ионов. В морях и значительной части соляных озер Cl' является главным анионом. Встречаются озера, в которых количество Cl' достигает 170 г/кг и выше. Эта распространенность Cl' объясняется отчасти хорошей растворимостью хлористых солей по сравнению с другими солями в природной воде. Растворимость NaCl составляет около 26% (рис. 10), а MgCl_2 и CaCl_2 еще выше, между тем как растворимость CaSO_4 и CaCO_3 значительно ниже (стр. 34 и 43). Вследствие этого при увеличении минерализации воды прочие анионы, достигая величины произведения растворимости с соответствующими катионами, обычно начинают переходить в осадок, уступая место Cl' .

Хлоридный ион имеет исключительно широкое распространение в природных водах, и хотя нередко в очень малых количествах, но все же он присутствует почти во всех водах. Этому в значительной мере способствует деятельность человека, так как большое промышленное и физиологическое значение NaCl способствует рассеянию его по земной поверхности.

Ион Cl' не усваивается растениями и бактериями и выделяется организмом животных в свободном состоянии. Поэтому круговорот его в земной коре сравнительно несложен. Вместе с тем, он благодаря большому количеству NaCl на земной поверхности протекает в громадных масштабах. Колоссальные залежи хлористых солей осадочных пород растворяются во ой, и соли выносятся подземными водами и реками в озера и моря, где они постепенно накапливаются. В то же время в результате поднятия дна отъединяются целые участки моря или озера, которые, высыхая, вновь образуют пласты соли. Последние при известных условиях могут опять растворяться. Такие циклы — образования и погребения солей, а затем растворение и миграция их за время существования земли повторялись не раз.

Помимо осадочных пород источником Cl' в воде могут быть и продукты выветривания магматических пород, в которых Cl присутствует в рассеянном состоянии, главным образом в виде хлорапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и содалита $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{NaCl}$. Наконец, значительная часть Cl' попадает в воду с вулканическими выбросами.

Ион Na появляется в природных водах главным образом при растворении NaCl , поэтому соотношение Cl' с Na' в воде должно быть близко к $\text{Cl}' = \text{Na}'$. В случае другого генезиса Na' это соотношение изменяется: $\text{Cl}' < \text{Na}'$. Наоборот, в сильно минерализованных водах оно может быть иным: $\text{Cl}' > \text{Na}'$. Как указывалось выше, в осадочных породах соли CaCl_2 и MgCl_2 встречаются очень редко, и при их полном отсутствии разность $\text{Cl}' - \text{Na}'$ характеризует ту часть эквивалентов Na' и K' , которая замещена в воде путем обменной адсорбции на Ca'' и Mg'' .

В природных водах, наряду с Cl' , постоянно присутствуют другие галлогенные ионы: Br' , J' и F' . Бром и иод принадлежат к числу элементов, встречающихся в земной коре в рассеянном состоянии и большей частью в весьма незначительных количествах. Содержание их в природных водах во много раз меньше Cl' . Среднее содержание Br' в пресных водах колеблется в пределах 0,001—0,025 мг/л. Значительно больше накапливается его в минерализованных водах. В океанической воде содержание брома доходит до 60 мг/л. Наибольшие количества Br' наблюдаются в водах нефтеносных месторождений, где его количества доходят до очень больших величин. В водах Кавказа, Эмбы, Ферганы оно составляет 100—300 мг/л, в водах Краснокамска, Ишимбая, Туймазы — до 500—800 мг/л, а для Верхне-Чусовых до 2000 мг/л.

Содержание иода в природных водах еще меньше. Количество его колеблется для пресных вод от 10^{-5} до $2,7 \cdot 10^{-3}$ мг/л, повышаясь в морских водах до 0,05 мг/л. Аналогично бром, иод скапливается в водах нефтеносных месторождений в повышенных количествах, например в водах района Баку до 30—50 мг/л, а в водах Верхне-Чусовых месторождений до 100—120 мг/л. Многие буровые скважины эксплуатируются для добычи иода. Своим происхождением в подобных глубинных слоях иод, повидимому, целиком связан с нефтью.

Бром и особенно иод сильно поглощаются почвами. Так, по Селиванову, в коренных породах соотношение $\text{Cl}' : \text{Br}' = 243 : 1$ и $\text{Cl}' : \text{J}' = 1600 : 1$, в то время как в океане эти соотношения соответственно: 293 : 1 и 4 000 000 : 1.

Сульфатный ион. Сульфатный ион является одним из важнейших анионов природной воды, составляя вместе с Cl' главную часть анионного состава воды морей и сильно минерализованных озер. В водах с большой минерализацией SO_4'' по содержанию обычно уступает Cl' , но преобладает над ним в значительной части умеренно минерализованных и особенно мало минерализованных вод.

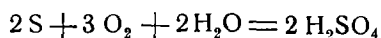
Ион SO_4'' , так же как и Cl' , распространен повсеместно, и редкие поверхностные воды не содержат хотя бы малых количеств SO_4'' . В водах большинства рек и пресных озер количество SO_4'' колеблется до 60 мг/л, редко до 100 мг/л. В подземных водах содержание SO_4'' обычно выше, чем в воде рек и озер, но на больших глубинах SO_4'' часто, вообще, не наблюдается из-за протекания там восстановительных процессов (стр. 149). В районах, сложенных породами, богатыми гипсами, встречаются поверхностные и подземные воды с содержанием до нескольких тысяч мг SO_4'' /л.

Содержание SO_4'' в природных водах лимитируется присутствием в воде Ca'' , который образует с SO_4'' сравнительно малорастворимый CaSO_4 . Из данных по растворимости CaSO_4 следует, что при эквивалентных количествах Ca'' и SO_4'' содержание последнего должно быть около 1,5 г/л (табл. 13). Однако благодаря влиянию прочих ионов, уменьшающих коэффициент активности в произведении растворимости $f_{\text{Ca}''} \cdot [\text{Ca}''] \cdot f_{\text{SO}_4''} \cdot [\text{SO}_4''] = 6,1 \cdot 10^{-5}$, а также при меньшем содержании Ca'' , в минерализованных водах часто наблюдаются несколько большие количества SO_4'' , и в океане, например, при общем содержании солей 35 г/кг и количестве Ca'' около 0,208 г/кг содержание SO_4'' доходит до 2,7 г/кг. Растворимость CaSO_4 при различном содержании в воде NaCl видна из данных табл. 13.

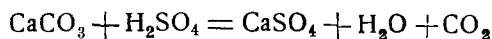
Растворимость CaSO_4 в растворах NaCl при 25° (по Н. В. Кудряшевой)

NaCl		CaSO_4		Ca^{++}	SO_4^{--}
г/л	м-моли	г/л	м-моли	г/л	г/л
0	—	2,085	15,3	0,614	1,471
0,71	12,15	2,250	16,55	0,663	1,590
5,67	97,0	3,140	23,06	0,924	2,220
15,78	269,0	4,330	32,00	1,280	3,050
47,36	810,2	6,100	44,90	1,800	4,300
129,60	2217,0	7,480	54,90	2,200	5,28
161,60	2764,6	6,96	51,1	2,050	4,91
196,4	3359,9	6,640	48,80	1,960	4,690
246,20	4211,9	6,280	46,10	1,850	4,430

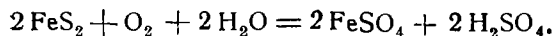
Основными источниками растворенных в воде сульфатов являются различные осадочные породы, в состав которых входит гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Как источник SO_4^{--} , в природной воде имеют значение также и процессы окисления самородной серы и широко распространенных в земной коре сульфидных соединений, протекающие по уравнениям



и далее



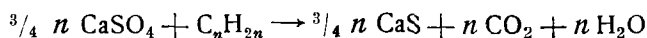
и



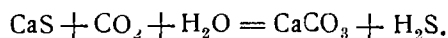
Значительные количества сульфидов и особенно H_2S выделяются и окисляются в SO_4^{--} при вулканических извержениях. Оказывают влияние и процессы распада и окисления содержащих серу органических веществ растительного и животного происхождения, поэтому вблизи населенных пунктов присутствие SO_4^{--} в воде, особенно грунтовой, часто является результатом загрязнения ее промышленными и бытовыми отбросами.

В природных водах, в результате того, что происхождение SO_4^{--} обусловлено главным образом растворением CaSO_4 , обычно наблюдается соотношение: $\text{SO}_4^{--} < \text{Ca}^{++}$. Обратное соотношение в большинстве случаев указывает на метаморфизацию воды, с обменом Ca^{++} на другой катион, что характерно главным образом для сильно минерализованных вод.

Сульфатный ион не является устойчивым ионом, так как сера в природных условиях проходит сложный круговорот, в который в значительной мере вовлечены сульфаты, находящиеся в природных водах. При отсутствии кислорода сульфаты могут быть восстановлены до сероводорода. Такого рода процесс, например протекающий в глубинных зонах морей и в водах нефтеносных месторождений, ранее объяснялся восстановлением сульфатов органическим веществом, и в этом случае он может быть изображен следующей схемой:



и



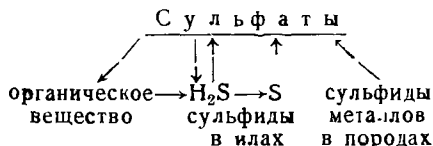
В настоящее время основную роль в деле восстановления сульфатов приписывают действию сульфатредуцирующих бактерий, которые в анаэробных условиях, в процессе своей жизнедеятельности, восстанавливают SO_4^{--} до H_2S . Так, например,

в морях подобное действие производят бактерии *Microspira*. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий обнаружено в водах нефтеносных месторождений на глубинах до 2000 м. В дальнейшем получающейся H_2S при соприкосновении с воздухом вновь окисляется сначала до серы:



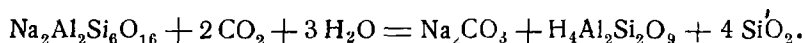
и затем до сульфатов.

Несколько иначе протекает другой цикл круговорота. Растения извлекают из почвы растворенные в воде сульфаты и усваивают серу для построения белкового вещества. Часть ее затем попадает в виде растительной пищи в животный организм. При разрушении живой клетки сера освобождается в виде сероводорода, который может быть вновь окислен до сульфатов. Весь круговорот может быть изображен следующей схемой:



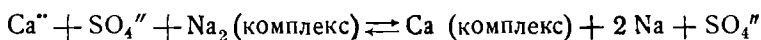
Ионы щелочных металлов. Из ионов щелочных металлов в природных водах в наибольших количествах находятся Na^+ , затем в значительно меньших количествах K^+ , а из прочих встречается в заметном содержании лишь Rb (в морской воде около 0,2 мг/л) и Li (в морской воде около 0,1 мг/л). Ион Na^+ , по распространенности среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины общего содержания всех остальных катионов в природной воде. Подобно Cl^- , ион Na^+ является характерным ионом сильно минерализованных вод; в мало минерализованных водах содержание его очень мало, колеблется в пределах нескольких миллиграммов, реже нескольких десятков миллиграммов на 1 л. С повышением минерализации содержание Na^+ резко увеличивается, и в водах, имеющих несколько граммов на 1 кг, он в большинстве случаев является главным катионом. В морской воде Na^+ составляет около 84% от веса всех катионов.

Основным первоисточником появления ионов щелочных металлов в природной воде являются продукты, получающиеся при выветривании коренных пород. Натрий составляет около 2,5% минералов земной коры и широко распространен среди различных алюмосиликатов (плагноклаз, альбит, нефелин и др.), а калий при почти такой же величине распространения содержится в основном в кислых изверженных породах (ортоклаз, мусковит, а также плагноклаз, биотит и др.). Процесс выветривания алюмосиликатов можно изобразить следующей схемой:

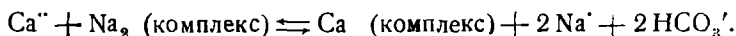


Повсеместное распространение алюмосиликатов на земной поверхности объясняет присутствие ионов щелочных металлов почти во всех природных водах. Другим важнейшим источником появления Na^+ в природных водах являются его залежи, преимущественно в виде хлористых солей, среди различных осадочных пород морского, а в засушливых районах и континентального происхождения.

Кроме того, в ряде случаев имеет место обменная адсорбция Ca^{++} с Na в породах, в результате чего в растворе, взамен поглощенного Ca^{++} , появляется эквивалентное количество Na^+ по схеме



или:



Количество K^+ обычно составляет около 4—10% от содержания Na^+ , с наибольшим процентом в мало минерализованных водах. Но это соотношение под влиянием локальных условий часто нарушается.

Большое содержание Na^+ по сравнению с K^+ в природных водах объясняется, с одной стороны, лучшей сорбцией K^+ поглощающим комплексом почв и пород, с другой, — тем, что K^+ , являясь питательной солью, необходимой для растений, извлекается ими в гораздо больших количествах, чем Na^+ . Действительно, как видно из табл. 14, в изверженных породах содержание Na^+ и K^+ близко друг к другу.

Таблица 14

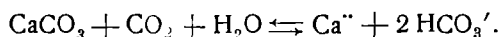
Содержание щелочных металлов в породах и воде (в ‰)
(по Гольдшмиту)

Элемент	Изверженная порода	Глина	Морская вода
Li	0,005	0,005	0,00007
Na	2,83	1,0	1,07
K	2,60	2,6	0,038
Rb	0,03	0,4	0,00002
Cs	0,001	0,001	0,0000002

В глине, благодаря большей адсорбции K^+ , его содержание выше, чем Na^+ , а в морской воде, в результате поглощенности K^+ породами, содержание его уже значительно меньше. Таким образом Na^+ , несмотря на худшую, чем у K^+ , растворимость его солей, оказывается значительно более распространенным ионом в природной воде.

Ионы магния и кальция. Ион магния встречается почти во всех природных водах и по общему количеству среди катионов он уступает только натрию. Вместе с тем, сравнительно редко встречаются воды, где доминирующим катионом является Mg^{++} . Обычно же в мало минерализованных водах первое место занимает Ca^{++} , а в сильно минерализованных Na^+ .

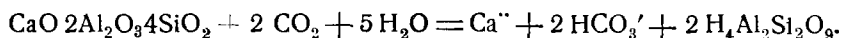
Основным источником появления Ca^{++} в природных водах являются известняки. Они растворяются угольной кислотой, находящейся в воде, которая вступает с ними во взаимодействие по уравнению



Реакция эта обратима, и содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ в растворе зависит, как видно из уравнения, от находящейся в равновесии с ним двуокиси углерода. Уменьшение количества последней вызывает протекание реакции справа налево и перевод гидрокарбонатов в нерастворимые в воде карбонаты, выпадающие в виде осадка. Это имеет, например, место при выходе богатых по содержанию $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ подземных источников на земную поверхность, при котором резкое уменьшение парциального давления CO_2 вызывает выделение CO_2 в атмосферу и в результате этого выпадение CaCO_3 в виде известкового туфа. В еще большем масштабе это протекает в океане, куда реки выносят громадные количества $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Из образующихся пересыщенных растворов CaCO_3 последний извлекается организмами, употребляющими его на построение своего скелета. После отмирания этих организмов из их остатков образуются мощные пласты известняков, которые с течением времени, при поднятии дна океана, оказываются на поверхности земли. Именно таким путем образовались многочисленные залежи известняков на земной поверхности, причем о масштабах происходящего процесса выделения CaCO_3 можно судить по размерам образующихся пластов, как, например, достигающая до сотни метров толщи силурийских известняков вблизи южного побережья Финского залива.

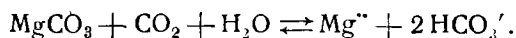
Карбонаты кальция, помимо процесса образования известняков, получают в природных условиях (и благодаря этому широко распространены на земной поверхности), при разрушении горных пород, в частности алюмосиликатов. В резуль-

тате растворения под действием воды и CO_2 рассеянных всюду карбонатов ионы Ca^{++} могут появляться в самых различных водах, даже совершенно не связанных с известняковыми осадочными породами. Этот процесс, уже упоминавшийся выше, для данного случая может быть выражен следующей схемой:



Другим источником Ca^{++} в природных водах является гипс, весьма распространенный в осадочных породах (особенно известняках, мергелях, доломитах), причем часто в больших количествах.

Ион магния поступает в воду преимущественно при растворении доломитов ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), мергелей или продуктов выветривания коренных пород (биотит, оливин, амфибол и др.). Растворение карбоната магния идет при этом совершенно аналогично CaCO_3 , но растворимость MgCO_3 значительно выше:



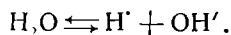
Ион Ca является главным катионом мало минерализованных вод, но с ростом минерализации воды его относительное содержание быстро уменьшается. Это объясняется уже упоминавшейся выше сравнительно ограниченной растворимостью сернокислых и особенно углекислых солей кальция, и в силу этого в природных водах при их концентрировании испарением непрерывно выводятся из раствора громадные количества Ca в виде CaSO_4 и CaCO_3 .

Поэтому количества Ca^{++} в природных водах редко когда превышает 1 г/л, обычно же содержание его значительно ниже. Лучшая же растворимость сульфата и гидрокарбоната магния позволяет присутствовать Mg^{++} в природных водах в значительно больших концентрациях, достигающих в умеренно минерализованных водах до нескольких г/кг, а в соляных озерах до десятков г/кг. Рост Mg^{++} относительно Ca^{++} с увеличением минерализации воды хорошо заметен по соотношению между ними. В гидрокарбонатных водах с общей минерализацией до 500 мг/л это соотношение колеблется от 4:1 до 2:1. С повышением минерализации до 1 г/л отношение $\text{Ca}^{++}:\text{Mg}^{++}$ от 2:1 доходит до 1:1, а при дальнейшем росте минерализации Mg^{++} большей частью преобладает над Ca^{++} . Этот характер соотношений нарушается при дренировании водами пород, богатых гипсами.

Значительное преобладание в мало минерализованных водах Ca^{++} над Mg^{++} , повидимому, объясняется преобладанием Ca над Mg в осадочных породах (по Кларку: $\text{Ca} = 3,82\%$, а $\text{Mg} = 1,52\%$).

Концентрация водородных ионов. Концентрация водородных ионов (H^+) является мерой истинной кислотности воды, создавшейся в ней в результате взаимодействия растворенных электролитов и газов.

Ион H^+ появляется уже в химически чистой воде в результате ее частичной диссоциации по уравнению



Размер этой диссоциации ничтожен, и из 10 000 000 молекул воды только одна распадается на ионы. Выражая концентрации веществ, получающихся при диссоциации воды, в соответствии с законом действующих масс имеем

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}']}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_w.$$

Константа диссоциации воды K_w зависит от температуры, и это может быть выражено следующей формулой:

$$P_{kw} = 14,926 - 0,042 \cdot t + 0,00016 t^2.$$

Величина $[\text{H}_2\text{O}]$ есть количество грамм-молей недиссоциированной воды в литре, т. е. $\frac{1000}{18}$. Подставляя эту величину, получим так называемое ионное произведение воды:

$$[\text{OH}'] \cdot [\text{H}'] = \text{H}_2\text{O} \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = \frac{1000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}}{18} = 10^{-14}.$$

Из одной диссоциирующей молекулы воды получается равное число H' и OH' , поэтому $[\text{H}'] = [\text{OH}']$, а следовательно, в химически чистой воде

$$[\text{H}'] = [\text{OH}'] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г/моля/л.}$$

Очевидно, при этой концентрации H' реакция будет строго нейтральна. Обычно эту величину относят к условиям равновесия при 18° ; в этом случае $\text{H}' = 10^{-7,07} \text{ г/л.}$

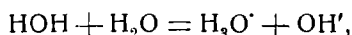
В целях удобства обозначения, по предложению Серенсена, принято концентрацию H' выражать через ее степенной показатель, взятый с обратным знаком, обозначая ее в этом случае через символ pH. Следовательно, $\text{pH} = -\lg [\text{H}']$.

Очевидно, что нейтральная реакция будет при $\text{pH} = 7,07$. При большем pH (меньшей концентрации H') реакция будет щелочная; наоборот, при более низком pH (большей концентрации H') реакция будет кислая. Эта зависимость видна из табл. 15.

Переход от pH к H' и наоборот осуществляется решением вышеприведенного логарифмического уравнения. Допустим, что требуется найти pH раствора при $[\text{H}'] = 1,36 \cdot 10^{-3}$; $\text{pH} = -\lg (1,36 \cdot 10^{-3}) = -\lg 1,36 - (-3) = -0,13 + 3 = 2,87$.

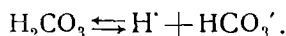
Обратно, если $\text{pH} = 7,5$, то концентрация водородного иона определяется так: $\lg [\text{H}'] = -\text{pH} = -7,5 = \bar{8},5$; $[\text{H}'] = 0,000\,000\,0316 = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ г/л.}$

Согласно современным воззрениям, H' (протон) в водном растворе гидратируется, образуя ион гидроксония или гидрония:



поэтому понятие „концентрация водородного иона“ становится до некоторой степени условным.¹

В природной воде основное значение для величины pH имеет соотношение форм угольной кислоты (H_2CO_3), в результате диссоциации которой в воде появляются ионы H' (стр. 42):



Как видно из уравнения, $[\text{H}']$ будет пропорциональна количеству угольной кислоты и обратно пропорциональна содержанию HCO_3' :

$$\text{H}' = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3']} \cdot K_1.$$

¹ Кроме того, необходимо отметить, что до создания современной теории растворов (с понятием активности) при определении pH электрометрическим путем за стандартную величину потенциала 0,1 N каломельного электрода принимали 0,3380 v (18°). Впоследствии величина потенциала была установлена в 0,3353 v (18°). В результате оказалось, что величины pH, полученные путем применения первоначального и последующего потенциалов, отличаются на 0,035 pH. Однако в целях сравнимости с накопленным ранее материалом, полученным на основании прежней величины потенциала каломельного электрода, в настоящее время продолжают определять pH прежним способом, придавая этим величинам условное значение; их иногда называют единицами Серенсена. Величина же pH, определяемая электрометрическим способом с учетом потенциала каломельного электрода в 0,3353 v (обозначаемая через pH), характеризует величину активности водородного иона, несколько отличающуюся от концентрации водородного иона вследствие электростатического взаимодействия между ионами в растворе (стр. 26). Разница между величинами pH и pH при различных температурах характеризуется по Бьеруму следующими цифрами:

t°	0	10	18	20	25	35
α	0,046	0,040	0,035	0,033	0,027	0,019

Значение pH воды в зависимости от концентрации Н'

Реакция Обоз- начение	Кислая			Слабо кислая			Нейтраль- ная	Слабо щелочная			Щелочная			
Н' в г-молях .	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁴
pH	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

Поэтому в водах, где наблюдается скопление CO₂, pH обычно понижается и, наоборот, при выделении CO₂ из раствора pH всегда растет.

В воде, лишенной растворенных солей, благодаря растворению углекислого ангидрида реакция становится слабо кислой. Например, в дистиллированной воде, при равновесии с воздухом, нормально содержится $6 \cdot 10^{-4}$ г CO₂ (стр. 57), т. е. $1,36 \cdot 10^{-5}$ г-моля CO₂. Следовательно,

$$[H'] = [HCO_3'] = \sqrt{K_1 \cdot H_2CO_3} = \sqrt{3 \cdot 10^{-7} \cdot 1,36 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-6},$$

т. е.

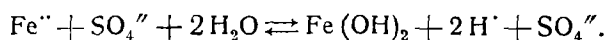
$$pH = 5,7.$$

Наиболее низкое значение, которое может принимать pH воды, при условии что над раствором будет находиться только CO₂, будет около 2,8. Действительно, растворимость CO₂ в дистиллированной воде при 0° и парциальном давлении в 1 атм равна 3,35 г/л, или 0,076 г-моля. Следовательно, аналогично вышеприведенному,

$$[H'] = \sqrt{0,076 \cdot 3 \cdot 10^{-7}} = 1,51 \cdot 10^{-3}, \text{ т. е. } pH = 2,82.$$

Однако практически парциальное давление редко когда достигает указанных величин, и к тому же в воде присутствует HCO₃' , значительно повышающая значение pH.

В отдельных случаях на величину pH в природных водах оказывает влияние диссоциация присутствующих в воде органических кислот (особенно в болотных водах) и гидролиз железистых солей:



Поэтому болотные и железистые воды часто имеют pH ниже 4. Меньшее значение для pH, ввиду их малого содержания, имеют соли фосфорной, борной и кремневой кислот. Несколько большее влияние может оказывать H₂S, встречающийся иногда в сравнительно больших количествах.

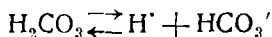
Большинство природных вод имеет pH в пределах 6,5—8,5. Для поверхностных вод, в связи с меньшим содержанием в них CO₂, pH обычно выше, чем для подземных. В очень мало минерализованных водах, при незначительном содержании HCO₃' , наличие CO₂ может значительно понизить величину pH, и в силу этого, например, в горных озерах pH ниже 6. В открытых водоемах летом, особенно при интенсивном фотосинтезе, при уменьшении и даже исчезновении CO₂, наоборот, нередко наблюдается повышение pH до 9 и даже выше. Зимой при ослабшем фотосинтезе и накоплении CO₂ подо льдом наблюдаются более низкие значения pH. Находясь в зависимости от перечисленных факторов, значения pH для водоемов подвержены существенным изменениям в течение года и даже суток.

Несмотря на небольшую величину концентрации Н', значение его для понимания химических процессов, протекающих в природных водах, весьма велико. Нахо-

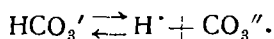
дья в зависимости от взаимодействия растворенного комплекса ионов, H^+ определяет возможность существования в природной воде отдельных соединений (см. CO_2 , HCO_3' , H_2S , Si , P). Кроме того, величина pH имеет важное практическое значение для выяснения агрессивных свойств воды и является важным биологическим фактором среды.

Гидрокарбонатный и карбонатный ионы. Угольная кислота (H_2CO_3) и ее соли в природных водах, особенно мало минерализованных, являются важнейшей составной частью химического состава. Между угольной кислотой (стр. 57) и производными от нее ионами HCO_3' (гидрокарбонатный ион) и CO_3'' (карбонатный ион) в растворе существует равновесие, определяемое количественными соотношениями между ними.

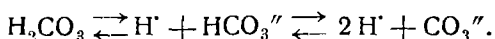
Угольная кислота является слабой кислотой и незначительно диссоциирована; будучи двухосновной кислотой, она имеет две ступени диссоциации, последовательно распадаясь на ионы:



и



В результате этого в растворе устанавливается подвижное равновесие:



Удаление из раствора H_2CO_3 или увеличение количества H^+ сдвигает равновесие влево, что переводит HCO_3' и CO_3'' в H_2CO_3 ; наоборот, уменьшение H^+ вызывает распад H_2CO_3 на HCO_3' и CO_3'' .

Количественное соотношение отдельных форм углекислотных соединений (H_2CO_3 , HCO_3' и CO_3'') в воде таким образом, как это видно из уравнений, зависит от концентрации водородных ионов, поэтому, выразив на основании закона действующих масс

$$\frac{[H^+][HCO_3']}{[H_2CO_3]} = K_1 = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ и } \frac{[H^+][CO_3'']}{[HCO_3']} = K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11},$$

можно подсчитать соотношение отдельных форм при различных значениях pH . Очевидно, что общее содержание всех углекислотных форм (Σ_{CO_2}) определяется суммой их, т. е.

$$\Sigma_{CO_2} = [H_2CO_3] + [HCO_3'] + [CO_3''].$$

Подставив в это выражение значение $[HCO_3']$ и $[CO_3'']$ (заменив на HCO_3') из вышеприведенных уравнений равновесия и решая относительно $[H_2CO_3]$, получим

$$[H_2CO_3] = \Sigma_{CO_2} \cdot \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

Аналогично, последовательно определяя $[HCO_3']$ и $[CO_3'']$ путем исключения двух других форм, будем иметь

$$[HCO_3'] = \Sigma_{CO_2} \cdot \frac{K_1[H^+]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}$$

и

$$[CO_3''] = \Sigma_{CO_2} \cdot \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2}.$$

Вычисленные на основании выведенных формул соотношения молярных концентраций отдельных форм производных углекислоты при различных pH выраженные в процентах от общего их содержания, приводятся в табл. 16.

Как видно из данных табл. 16, при кислой реакции с pH ниже 4,0 HCO_3' практически отсутствует, а при pH от 6 до 10 он является основной формой углекислотных соединений. При $pH = 8,4$ в растворе присутствует почти только

одно HCO_3' . При слабо щелочной реакции в растворе появляется CO_3'' , содержание которого при увеличении pH возрастает, и при pH выше 10,5 он является главной формой углекислотных соединений.

Таблица 16

Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от pH воды (в % молей)

Формы	pH							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$[\text{H}_2\text{CO}_3]$. .	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
$[\text{HCO}_3']$. .	0,3	3,0	23,3	74,98	96,70	95,84	71,43	20,0
$[\text{CO}_3'']$. .	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0

Хотя в природных условиях H' иногда является лимитирующим фактором для содержания отдельных форм CO_2 в воде, все же в большинстве случаев именно углекислотное равновесие определяет в природных водах значение pH, который является, таким образом, только показателем состояния равновесия. Основным фактором в этом равновесии, определяющим содержание других, является количество растворенной двуокиси углерода, которая, в свою очередь, является функцией других факторов (стр. 57).

Гидрокарбонатный ион встречается во всех природных водах, кроме кислых вод, с pH ниже 4. В пресных водах HCO_3' в большинстве случаев является основным анионом раствора. Содержание HCO_3' колеблется в относительно ограниченных размерах: для большинства крупных пресноводных рек и озер содержание HCO_3' не превышает 250 мг/л, причем для ряда горных и северных водоемов количество HCO_3' меньше 50 мг/л. Повышенное содержание HCO_3' лимитируется необходимостью одновременного присутствия равновесной CO_2 , наличие больших количеств которой в поверхностных водах ограничено малым парциальным давлением ее в атмосфере. Все же в некоторых водоемах содержание HCO_3' доходит до значительных количеств; например, в воде р. Остер (г. Нежин 27^{II} 1940 г.) при pH = 7,1 содержание HCO_3' доходило до 1250 мг/л.

Эта цифра, повидимому, близка к пределу, так как нетрудно подсчитать, что при этих условиях в воде должно присутствовать громадное количество CO_2 , а именно, игнорируя влияние посторонних ионов, имеем

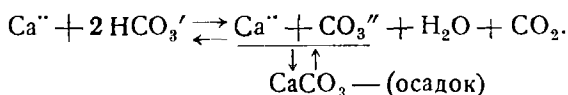
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{HCO}_3'] \cdot [\text{H}']}{3,04 \cdot 10^{-7}} = \frac{1250 \cdot 10^{-7,1}}{61 \cdot 3,04 \cdot 10^{-7}} = 5,3 \text{ г-моля/л, т. е. около } 240 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{л}.$$

Для устойчивости HCO_3' в растворе необходимо присутствие определенного равновесного содержания CO_2 . Это количество равновесной угольной кислоты, растворенной в воде и необходимой для поддержания в растворе карбонатного равновесия, при определенном содержании HCO_3' и CO_3'' , может быть рассчитано по следующему уравнению (стр. 195):

$$[\text{CO}_2] = [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{K_2}{K_1 \cdot S} \cdot f_{\text{HCO}_3'}^2 \cdot [\text{HCO}_3']^2 \cdot f_{\text{Ca}^{++}} \cdot [\text{Ca}^{++}].$$

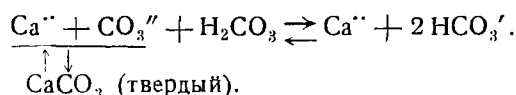
Как видно, количество Ca^{++} , ограничивая, согласно произведению растворимости $[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3''] = S$, возможную величину содержания CO_3'' , тем самым воздействует на установление всего карбонатного равновесия и, следовательно, содержания HCO_3' и CO_3'' . Очевидно, наиболее устойчивым карбонатное равновесие будет тогда, когда, с одной стороны, содержание CO_2 в воде будет находиться в равновесии с CO_2 в атмосфере, а с другой, — при содержании CO_3'' , допускаемым данным количеством присутствующего Ca^{++} . При меньшем, чем это необходимо для равновесия, содержании H_2CO_3 (из-за выделения ее в атмосферу и поглощения

ассимилирующими организмами) количество HCO_3' уменьшается, вследствие распада его, по уравнению:



Однако скорость распада гидрокарбонатов, особенно при малых концентрациях, очень невелика, и это позволяет HCO_3' присутствовать в реках и озерах в количестве значительно большем, чем это следовало бы при имеющемся над раствором парциальном давлении CO_2 .

При содержании H_2CO_3 в количестве, избыточном против равновесного, вода способна растворять карбонаты кальция и магния, переводя их в растворимые гидрокарбонаты, т. е. реакция идет в обратном направлении, чем выше приведенная:



Этот процесс превращения почти нерастворимых карбонатов в растворимые гидрокарбонаты под влиянием воды, содержащей CO_2 , протекает в природе в большом масштабе и обуславливает появление в природных водах ионов HCO_3' и CO_3'' . Породы, содержащие карбонаты, как уже указывалось выше, чрезвычайно распространены на земной поверхности, чем и объясняется почти повсеместное присутствие HCO_3' в природных водах.

Карбонатный ион появляется в природных водах не путем непосредственного растворения соответствующих карбонатов, а переходом из HCO_3' в том случае, если вода принимает слабо щелочную реакцию. В пресных водах это чаще всего происходит при удалении из воды CO_2 , например при интенсивном фотосинтезе. Содержание CO_3'' при этом очень невелико и ограничивается небольшой величиной растворимости CaCO_3 , произведение активности которого равно ¹

$$f_{\text{Ca}} [\text{Ca}''] \cdot f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3''] = 3,6 \cdot 10^{-9}.$$

Таким образом, уже для среднеминерализованных пресных вод с содержанием Ca'' порядка 40 мг/л ($2 \cdot 10^{-3}$ г-моля) предельное количество $[\text{CO}_3'']$, если не учитывать междионного влияния, будет равно всего

$$[\text{CO}_3''] = \frac{3,6 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-3}} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ г-моля, или } 0,11 \text{ мг } \text{CO}_3''/\text{л}.$$

Однако вследствие склонности CaCO_3 образовывать пересыщенные растворы, а также уменьшения коэффициента активности, содержание CO_3'' часто бывает значительно выше. Поэтому значительная часть природных вод находится в состоянии насыщения CaCO_3 — обстоятельство, имеющее большое практическое и геохимическое значение.

При увеличении минерализации воды, с ростом междионного влияния, коэффициент активности уменьшается, а следовательно, $[\text{CO}_3'']$ растет обратно пропорционально квадрату величины коэффициента активности:

$$[\text{CO}_3''] = \frac{S}{[\text{Ca}](\bar{f}'')^2}.$$

Поэтому, например, в морской воде, где при общей концентрации солей в 35 г/кг, по Ваттенбергу, $f_{\text{Ca}} = 0,43$, а $f_{\text{CO}_3''} = 0,008$, несмотря на значительное содержание Ca'' , равное 0,0104 г-моля, количество CO_3'' доходит до

$$\text{CO}_3'' = \frac{3,6 \cdot 10^{-9}}{0,0104 \cdot 0,008 \cdot 0,43} = 0,1 \text{ г-моля, или } 6 \text{ мг/л}.$$

¹ В литературе нет согласованности относительно величины S_{CaCO_3} , которая в данном случае приводится по Ваттенбергу.

При малом содержании Ca^{++} в воде содержание CO_3^{--} может быть весьма значительное, как это имеет место, например, в соловых озерах. Так, в озере Усково (Челябинская область) содержание $[\text{HCO}_3'] + [\text{CO}_3'']$ доходит до 250 мг-экв/л.

В гидрохимической практике в целях простоты аналитического определения часто содержание HCO_3' и CO_3'' объединяют вместе, характеризуя их количество величиной так называемой карбонатной щелочности, или сокращенно Alk^1 , которую измеряют в мг-эквивалентах. Следовательно,

$$\text{Alk}_{\text{карб}} = [\text{HCO}_3'] + 2 [\text{CO}_3''].$$

где HCO_3' и CO_3'' выражены в мг-молях.

Зависимость содержания ионов HCO_3' и CO_3'' от Alk и H^+ определяется следующими формулами, выведенными из данного выражения Alk и вышеприведенных уравнений равновесия для первой и второй ступени диссоциации угольной кислоты:

$$[\text{HCO}_3'] = \frac{\text{Alk}}{1 + \frac{2 \cdot f_{\text{HCO}_3'} \cdot K_2}{f_{\text{CO}_3''} \cdot a\text{H}^+}},$$

$$[\text{CO}_3''] = \frac{\text{Alk} \cdot K_2}{2K_2 + \frac{f_{\text{CO}_3''} \cdot a\text{H}^+}{f_{\text{HCO}_3'}}},$$

где $f_{\text{HCO}_3'}$ и $f_{\text{CO}_3''}$ — коэффициенты активности соответствующих ионов, а $a\text{H}^+$ — активность H^+ . Эти формулы удобны для расчета содержания отдельно HCO_3' от CO_3'' при анализе воды, когда практически можно определить только Alk и pH .

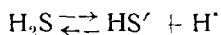
Величина карбонатной щелочности очень близка к так называемой общей щелочности воды, под которой подразумевают количество оснований, эквивалентных анионам слабых кислот, встречающихся в природных водах (угольной, борной, сероводородной, фосфорной, кремневой и др.). Таким образом, величина общей щелочности в полном виде может быть выражена уравнением

$$\text{Alk} = [\text{HCO}_3'] + 2 [\text{CO}_3''] + [\text{BO}_2'] + [\text{H}_2\text{PO}_4'] + 2 [\text{HPO}_4''] + 3 [\text{PO}_4'''] + [\text{HS}'] + \\ + [\text{HSiO}_3'] + \dots + [\text{OH}'] - [\text{H}']$$

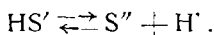
Однако для большинства природных вод карбонатная щелочность настолько велика относительно щелочности солей других кислот, что в большинстве случаев практически может быть принята равной общей щелочности. В некоторых водах, где содержание HS' или BO_2' повышено, отождествление общей щелочности с карбонатной может повлечь к значительным ошибкам. Бор содержится в существенных количествах в морских водах (стр. 175). В значительных количествах встречается бор в соляных озерах (до нескольких десятков мг/л) и в водах нефтеносных месторождений, где нередко встречаются количества до 100 мг/л (при соотношении ионов $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3'$).

Сульфидные соединения. В природной воде соединения сероводорода могут присутствовать в виде молекулярно растворенного газа — H_2S , а также в виде ионов сероводородной кислоты и ее солей (сульфидов).

Сероводород, являясь слабой кислотой, частично диссоциирует по двум ступеням диссоциации:



и



¹ Alkalinity — щелочность (англ.).

Изображая соотношения молекулярных концентраций в соответствии с законом действующих масс, имеем

$$\frac{[H^+] \cdot [HS']}{[H_2S]} = K_1 = 0,91 \cdot 10^{-7} \text{ и } \frac{[H^+] [S'']}{[HS']} = K_2 = 2 \cdot 10^{-15}.$$

Аналогично вышеприведенным расчетам карбонатного равновесия можно подсчитать соотношение форм сульфидного равновесия (табл. 17).

Таблица 17

Соотношение форм производных H_2S в воде в зависимости от pH
(в % молей)

Формы	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$[H_2S]$	99,91	99,1	91,66	52,35	9,81	1,09	0,11
$[HS']$	0,09	0,90	8,34	47,65	90,19	98,91	99,89
$[S'']$	—	—	—	—	—	—	0,002

Как видно, при pH меньше 7 основной формой является H_2S , выше гидро-сульфидный ион (HS'). При pH ниже 5 HS' практически отсутствует, и в воде находится только один H_2S ; наоборот, при pH больше 9 содержание H_2S может не приниматься во внимание. Присутствие сульфидного иона (S'') возможно в природных водах лишь в исключительных случаях, при очень высоком pH (свыше 10).

Хотя при диссоциации H_2S в растворе появляются ионы H , но из-за их обычно малого содержания основное значение для pH природной воды имеет углекислотное равновесие, которое, таким образом, определяет и положение сульфидного равновесия. Это обстоятельство заставляет рассматривать последнее совместно с карбонатным равновесием, связь с которым легко установить, исходя из соотношения концентраций веществ, участвующих в первой ступени диссоциации H_2S и H_2CO_3 . Действительно, решив эти уравнения, выраженные в соответствии с законом действующих масс, относительно величины H^+ , имеем

$$[H^+] = K_1 \frac{[H_2S]}{[HS']}$$

и

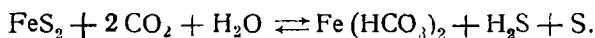
$$[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']} K_1,$$

откуда при равновесии и, следовательно, равенстве $[H^+]$ следует

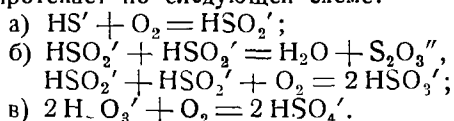
$$0,91 \cdot \frac{[H_2S]}{[HS']} = 3,04 \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']}.$$

Появление сероводорода в воде в естественных условиях обуславливается причинами как органического, так и неорганического характера. Сероводород является одним из продуктов распада белкового вещества, содержащего в своем составе серу (стр. 61), и поэтому появление его часто наблюдается в придонных слоях водоемов при гниении различных органических остатков. Кроме того, сероводород может быть выделен из сульфатов восстановлением в анаэробных условиях (стр. 35). Большие количества H_2S выделяются с вулканическими газами.

Наконец, сероводород, повидимому, может получиться в результате действия воды, содержащей большие количества CO_2 , на пирит:



Сульфидные соединения чрезвычайно неустойчивы, и в естественных условиях они могут существовать только при отсутствии кислорода. Метаморфизация сульфидных вод начинается сразу же при выходе их из-под земли на поверхность или перемешивании глубинных слоев водоемов. С уменьшением парциального давления выделяется свободный сероводород, чему способствуют также выделяющиеся спонтанные газы. Сдвиг равновесия вызывает переход HS' в H_2S , а появившийся молекулярный кислород начинает производить окисление. Окисление сульфидных вод по С. А. Щукареву протекает по следующей схеме:



В этом процессе существенное значение имеет участие тиобактерий (серобактерий), способствующих окислению сероводорода.

Физиолог Баас-Бекинг приходит к заключению, что исходным материалом, используемым бактериями для получения свободной энергии, является не свободный сероводород, а ионы HS' , окисляемые до свободной серы в качестве промежуточного продукта, а затем уже до SO_4'' . Свободный H_2S , по мнению Баас-Бекинга, является для серобактерий таким же ядом, как и для обычных живых клеток, не приспособленных для окисления HS' . Так, жизненный оптимум *Beggiatoa*, оказывается, лежит при концентрации свободного H_2S , равной 10^{-5} моля, т. е. в пределах не вредных и для высших живых существ. Повышение концентрации H_2S угнетает *Beggiatoa*.

Сульфиды присутствуют в природных водах сравнительно с другими ингредиентами в малых количествах, и содержание их в несколько *мг* придает воде характерные специфические свойства (запах, вкус), что заставляет считать воду сульфидной.

Как было видно выше, в процессе окисления сульфидов в качестве промежуточных продуктов реакции появляются тиосульфатный ион ($\text{S}_2\text{O}_3''$) и гидросульфидный ион (HSO_3'), количество которых в природных водах обычно очень мало, а устойчивость невелика.

Соединения азота. В природной воде из неорганических соединений азота встречаются: ионы аммония (NH_4'), нитритный ион (NO_2') в нитратный ион (NO_3'). Сходства их генезиса и возможность взаимного перехода друг в друга дают основание объединять их в одну группу, которую удобно изучать в целом.

Основным источником появления в природной воде NH_4' , а затем и других ионов являются различные сложные органические вещества животного и растительного происхождения, содержащие в своем составе белок. В результате этого сложного биохимического процесса, протекающего при участии различных бактерий и ферментов (стр. 61), гидролитическое расщепление конечного продукта распада белковых веществ — аминокислот — приводит к выделению аммиака:

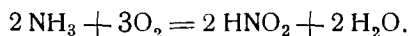


Вместе с тем NH_4' может появляться и другим, неорганическим, путем. Так, замечено присутствие NH_4' в болотистых водах, богатых гуминовыми веществами, которыми он, повидимому, восстанавливается из нитратов. Далее нитраты и нитриты могут быть восстановлены до NH_4' другими веществами, например сероводородом или закисным железом. Кроме того, NH_4' часто попадает в водоемы в составе промышленных сточных вод, например, азотно-туковых, газовых, коксо-бензольных, содовых и других заводов. Наконец, в глубинных слоях земной коры NH_3 получается при действии воды на нитрид железа.

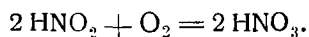
В небольших количествах NH_4^+ встречается в подземных водах верхних водоносных горизонтов, особенно вблизи пашен, населенных пунктов, а также в реках ниже больших городов и предприятий. Количество его при этом в отдельных случаях доходит до нескольких миллиграммов. В незагрязненных поверхностных водах NH_4^+ присутствует почти всегда, но в очень незначительных количествах — в пределах сотых и реже десятых долей мг/л. Очень большие количества NH_4^+ встречаются в подземных водах закрытых структур (стр. 149), связанных с нефтеносными слоями. Например, в водах нефтеносных месторождений Верхних Чусовых Городков, Ишимбаева, Краснокамска часто наблюдаются воды с содержанием нескольких сот мг/л NH_4^+ . Сохранение столь значительных количеств NH_4^+ в водах застойного характера объясняется наличием восстановительной среды, в результате чего продукты распада некогда погребенного органического вещества не подвергаются процессам нитрификации. То же самое наблюдается в анаэробных условиях в неветилируемых застойных глубинах морей (стр. 183).

Кроме ионного состояния (в виде NH_4^+), аммониевая группа встречается в природных водах в сложных соединениях, получающихся при неполном распаде белковых веществ и имеющих коллоидный характер (альбуминоидный азот).

В природной воде NH_4^+ довольно неустойчив и под влиянием физико-химических и биохимических факторов переходит в другие формы соединения азота. Так, в присутствии достаточного количества кислорода NH_4^+ при действии особого вида бактерий (*Nitrosomonas*) окисляется в нитритный ион. Этот процесс, называемый нитрификацией, может быть выражен уравнением



Процесс нитрификации не останавливается на этом, а при действии других бактерий (*Nitrobacter*) NO_2^- окисляется далее в нитратный ион:



Нитратный ион, таким образом, является конечным продуктом сложного процесса минерализации органического вещества (стр. 61). Скорость отдельных звеньев этого процесса весьма различна. Первая стадия распада органического вещества до NH_3 протекает значительно быстрее, чем процесс нитрификации. В процессе нитрификации наибольшую скорость имеет первая фаза — превращение NH_4^+ в NO_2^- , вторая же — окисление NO_2^- в NO_3^- — протекает значительно медленнее. Так, например, для окисления 10 мг аммонийного азота в нитриты требуется 15 дней, а для дальнейшего окисления этого же количества в нитраты необходимо уже 40 дней. На скорость процесса нитрификации большое влияние оказывает температура. При температуре ниже 9° он замедляется, ниже 6° резко падает, а при 0° процесс нитрификации не протекает; оптимальная активная реакция среды для нитритных бактерий pH от 5,5 до 7,3, а для нитратных pH — от 7,0 до 9,3.

Скорость перехода нитритного иона в нитратный в природных водах видна по величине их изменения в сохранявшихся пробах воды (табл. 18).

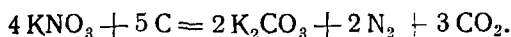
Таблица 18

Скорость перехода NO_2^- в NO_3^- в пробах природной воды
(по Е. Н. Черновской)

	Начальное содержание	1 день	3 дня	10 дней	30 дней
NO_3^- , мг/л	1,8	1,9	—	1,9	3,7
% изменения		+5,6	—	+5,6	+106
NO_2^- , мг/л	0,049	0,041	0,047	0,064	0
% изменения		-16,3	-4,1	-30,6	-100
CO_2 , мг/л	4,35	4,99	5,70	11,6	16,3
% изменения		+14,7	+31,0	+167	+275

Увеличение растворенной углекислоты указывает на протекающий одновременно общий процесс минерализации органического вещества.

В свою очередь, ион NO_3^- может подвергаться распаду под действием особого вида бактерий, называемых денитрифицирующими. Этот процесс, называемый денитрификацией, протекает при недостатке кислорода и наличии безазотистых веществ (крахмал, клетчатка и др.), на окисление которых расходуется кислород нитратов. При этом азот освобождается в свободном виде и выделяется углекислота:



Процесс денитрификации является, с точки зрения развития органической жизни, чрезвычайно нерентабельным, угрожая переводом связанного азота, идущего на построение белка, в свободное состояние в атмосферу. К счастью, существует еще один тоже бактериальный процесс, который компенсирует потерю связанного азота. Это процесс фиксации связанного азота клубеньковыми бактериями (*B. Amylobacter*, *Azotobacter*), который имеет громадное значение в круговороте азота в природе и, в частности, в природных водах. Другим важнейшим источником непосредственного обогащения природных вод нитратами являются окислы азота, получающиеся при разрядах атмосферного электричества, которые затем, после поглощения их атмосферными водами, попадают на земную поверхность (стр. 81). Весь сложный процесс круговорота азота может быть изображен схемой (рис. 11).

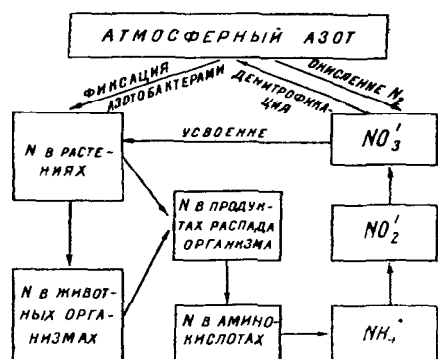


Рис. 11. Схема круговорота азота в природной воде.

Как было видно выше, нитритный ион является весьма нестойким, и вследствие этого в поверхностных водах, где процесс окисления может происходить в оптимальных условиях, он встречается в незначительных количествах (сотые и даже тысячные доли мг/л), в то время как в подземных водах содержание NO_2^- обычно значительно выше, особенно в верхних водоносных горизонтах (сотые и десятые доли мг/л).

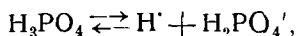
Нитратный ион встречается в природных водах в количествах несколько больших, чем NO_2^- . Интенсивность происходящих в почвах процессов нитрификации определяет более или менее значительное содержание NO_3^- преимущественно в грунтовых водах верхних горизонтов, где количество его достигает иногда нескольких десятков мг/л . В более глубоких водоносных слоях, так же как и в текучих поверхностных водах, нитраты присутствуют в весьма незначительных количествах, выражающихся большей частью лишь десятками, а иногда сотыми долями мг/л .

В открытых водоемах нитраты являются питательными веществами для растительных организмов, извлекающих их из воды. Поэтому в вегетационный период (период наибольшего развития водорослей) количество нитратов резко уменьшается и может исчезнуть совсем. Часто недостаток нитратов лимитирует развитие определенных видов растений в воде. В зимний период, с отмиранием организмов, наступает регенерация нитратов благодаря процессу минерализации органического вещества (стр. 62). Таким образом, в водоеме процесс круговорота азота протекает больше по малому кругу: организм — белковые вещества — NO_3^- — организмы.

Соединения фосфора. В растворенном состоянии в воде соединения фосфора находятся в виде ионов ортофосфорной кислоты (так называемый минеральный фосфор) и в органических соединениях (органический фосфор).

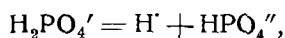
В ионном состоянии в природных водах минеральный фосфор находится главным образом в виде H_2PO_4^- и в меньшей мере в виде HPO_4^{2-} . В еще меньшей мере

присутствуют ионы PO_4''' . Содержание тех или иных ионов ортофосфорной кислоты лимитируется концентрацией H^+ , что вытекает как следствие из рассмотрения трех ступеней диссоциации данной кислоты:



откуда

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 10^{-2};$$



откуда

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} = 1,95 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{HPO}_4'' \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4''',$$

откуда

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = 3,6 \cdot 10^{-13}.$$

Соотношение между содержанием отдельных форм, рассчитанное на основании приведенных констант диссоциации при различных рН воды, видно из табл. 19.

Т а б л и ц а 19

Соотношение форм производных фосфорной кислоты в воде в зависимости от рН (в % молей)

Формы	рН							
	5	6	7	8	8,5	9	10	11
$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	0,1	0,01	—	—	—	—	—	—
$[\text{H}_2\text{PO}_4']$	97,99	83,67	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	—
$[\text{HPO}_4'']$	1,91	16,32	66,10	95,12	98,38	99,45	99,59	96,53
$[\text{PO}_4''']$	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	3,47

Органический растворенный фосфор является составной частью сложных органических соединений.

Кроме растворенного фосфора в природной воде, фосфор находится во взвешенных частицах как минерального, так и органического происхождения. Легкость перехода фосфора из растворенного в нерастворимое состояние и наоборот, что имеет место при жизнедеятельности организмов в естественных условиях, заставляет изучать содержание фосфора в воде во всем многообразии его форм, и только при подобном подходе можно получить полную картину баланса фосфора в природной воде.

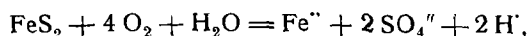
Таким образом, если обозначить отдельные формы фосфора через соответствующие индексы, то валовое содержание фосфора в воде можно изобразить схемой:

$$P_{\text{вал.}} = P_{\text{раств.}}^{\text{об.}} + P_{\text{нераств.}}^{\text{об.}} = P_{\text{раств.}}^{\text{мин.}} + P_{\text{раств.}}^{\text{орг.}} + P_{\text{нераств.}}^{\text{мин.}} + P_{\text{нераств.}}^{\text{орг.}} = P_{\text{мин.}} + P_{\text{орг.}}$$

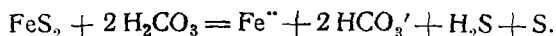
Обычно в гидрохимической практике ограничиваются определением только растворенного минерального фосфора (фосфатов), что при легкости выполнения анализа все же дает некоторое представление о содержании фосфора в воде.

Соединения фосфора в природных водах хотя и находятся в ничтожных количествах (сотые и десятые доли мг Р на 1 л), тем не менее они имеют исключительно важное значение для развития растительной жизни в воде, являясь одним из факторов, лимитирующих ее развитие и определяющих продуктивность водоема.

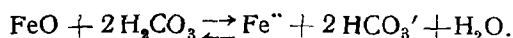
Соединения железа. Соединения железа очень часто встречаются в природных водах, переходя в раствор из различных горных пород, в которых железо чрезвычайно распространено, хотя часто и в очень малых количествах. Переход железа в раствор может происходить под действием окислителей (кислород) или кислот (угольной, органической). Так, например, при окислении весьма распространенного в породах пирита получается сернокислое железо:



а при действии угольной кислоты углекислая закись железа:

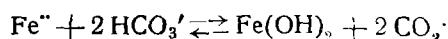


Угольная кислота может переводить в раствор окислы железа:

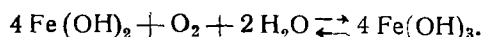


Вероятно также, что органические кислоты, содержащиеся в болотистых водах, переводят в раствор железо в виде сложных комплексов гуматов. С этим обстоятельством, вероятно, связано постоянное присутствие железа в водах, богатых гуминовыми веществами.

Форма содержания железа в воде может быть весьма разнообразна и в настоящее время еще недостаточно изучена для природных условий. Преобладающее в подземных водах закисное железо (Fe^{++}) переходит в раствор главным образом в виде гидрокарбоната железа, который устойчив только при содержании больших количеств CO_2 и отсутствии кислорода. При уменьшении CO_2 и появлении растворенного кислорода, что, например, бывает при выходе подземных вод на поверхность, железо переходит в малорастворимый гидрат закиси, что схематически можно изобразить уравнением:



В действительности здесь образуется ряд промежуточных соединений, и в растворе одновременно присутствуют как недиссоциированные молекулы, так и ионы: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe^{++} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$. Гидрат закиси железа далее легко окисляется в гидрат окиси железа:



Так же как и в предыдущем случае, здесь имеет место одновременное существование ряда промежуточных соединений, как $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$ и $\text{Fe}(\text{OH}_2)^+$.

Процесс окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ во многих случаях протекает при участии микроорганизмов, называемых железобактериями, которые в процессе своей жизнедеятельности используют энергию, выделяемую при окислении закисного железа в окисное. Железобактерии часто развиваются в таких больших количествах, что забивают водопроводные трубы.

Образующийся при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_3$ очень мало растворим (при $\text{pH} = 4$ — около 0,05 мг/л, а при более высоких pH — в тысячных и еще меньших долях мг/л), но может присутствовать в растворе в коллоидном состоянии, в котором, повидимому¹ и является одной из основных форм существования железа в поверхностных водах. Устойчивость коллоида железа, вероятно, значительно повышается защитным действием¹ присутствующих в воде гуминовых веществ. Из этого комплекса выпа-

¹ Защитное действие коллоидов заключается в том, что частицы неустойчивого в воде (гидрофобного) коллоида адсорбируют на своей поверхности частицы другого коллоида, который имеет более сильную связь с молекулами воды (т. е. имеет гидрофильный характер), и поэтому в результате частица гидрофобного коллоида приобретает в воде большую устойчивость.

дение железа в осадок происходит при участии бактерий, разрушающих органическое вещество. Происхождение многих озерных руд объясняют отложениями железа, образовавшимися в результате жизнедеятельности железобактерий.

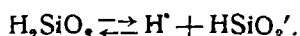
Кроме того, при повышении концентрации железа можно ожидать существования его в растворе в виде ионов типа FeCl_2^+ и FeCl^{++} .

Воды, содержащие железо в значительном количестве, имеют обычно кислую реакцию, так как их присутствие, как видно из вышеприведенных уравнений, обуславливает появление в растворе ионов H^+ . Это обстоятельство является характерным для железистых вод, особенно в том случае, когда по происхождению они были связаны с растворением сернокислого железа.

Отдельные формы находящегося в природных водах железа, как ионного и коллоидного, так и комплексного с органическим веществом, повидимому, образуют равновесную систему, зависящую от физических и биохимических условий.

Количество окисного железа, встречающегося почти исключительно в поверхностных водах, в силу указанных причин незначительно, и содержание его обычно выражается в сотых и реже десятых долях мг/л. Закисное железо встречается преимущественно в подземных водах в нескольких больших количествах, все же редко когда превышая 1 мг/л. Вместе с тем известны воды, где количество закисного железа доходит до нескольких десятков и даже сотен мг/л (стр. 161).

Соединения кремния. Кремний, так же как и фосфор, может присутствовать в природной воде в виде минеральных и органических соединений. Из минеральных соединений необходимо прежде всего отметить кремневую кислоту и производные от нее ионы. Кремневая кислота является очень слабой кислотой, диссоциирующей в незначительной степени:



Константа диссоциации K_1 очень мала:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSiO}_3']}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]} = K_1 = 4 \cdot 10^{-10}.$$

Вторая константа кремневой кислоты K_2 настолько мала, что диссоциация на SiO_3^{--} может иметь значение только при сильно щелочной реакции, не встречающейся в природных водах. Содержание HSiO_3' и SiO_3^{--} находится в зависимости от pH воды. При pH ниже 8 в воде практически находится только недиссоциированная кремневая кислота. При pH выше 8 H_2SiO_3 присутствует совместно с HSiO_3' и при pH выше 11 в воде, как это видно по данным табл. 20, присутствует только ион HSiO_3' .

Таблица 20

Соотношение форм производных кремневой кислоты в воде в зависимости от pH (в % молей)

Формы	pH				
	7	8	9	10	11
H_2SiO_3	99,6	96,1	71,5	20,0	2,4
HSiO_3'	0,4	3,9	28,5	80,0	97,6

Часть кремния находится в коллоидном состоянии с частицами состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также, повидимому, в виде поликремневой кислоты состава $x \cdot \text{SiO}_2 \cdot y \cdot \text{H}_2\text{O}$. Коллоидная кремнекислота в природных водах еще мало изучена. Повидимому, между коллоидным и ионным состоянием вещества существуют определенные равно-

весные соотношения, зависящие от физических и химических условий. Коллоидная кремнекислота может быть отделена от ионной с помощью ультрафильтров, обладающих величиной пор, достаточных для задержания коллоидных частиц.

Кремнекислые соли, так же как и азотные, азотистые и фосфорные, являются питательными солями для организмов, находящихся в воде, из которых многие из них (например, диатомовые водоросли) строят свой скелет. После отмирания часть кремния минерализуется и вновь усваивается организмами, другая же часть оседает на дно водоемов, образуя, как, например, на дне морей, мощные залежи так называемого трепела, или инфузорной земли.

Повсеместное распространение в природе кремния, слагающего большинство пород земной коры, обеспечивает непрерывное поступление кремния в природные воды в виде выщелачиваемой водой кремневой кислоты и ее щелочных солей. Наибольшие количества кремния поэтому обычно встречаются в подземных водах, особенно ювенильных, наименьшее — в поверхностных слоях открытых водоемов, где растения потребляют кремний. Обычно содержание кремния в открытых водоемах колеблется от десятых долей мг Si/l (в морях) до 10 мг Si/l в водах суши. В отдельных случаях содержание кремния может достигать до значительных количеств, например до 500 мг/l (стр. 161).

Содержание кремния относительно общего солевого состава воды обычно невелико. Однако в мало минерализованных водах, особенно северных или высокогорных районов, кремний составляет значительную часть минерализации воды, игнорировать которую нельзя.

К сожалению, недостаточная изученность форм, в виде которых Si присутствует в природных водах, не позволяет включить его в общий баланс ионного состава воды наряду с другими ингредиентами, что было бы весьма существенно для мало минерализованных вод, особенно генетически связанных с изверженными породами.

Прочие элементы. Веществ, совершенно нерастворимых в воде, нет, и каждое вещество или элемент, если только он встречается в земной коре, находится и в природных водах. Вопрос заключается лишь в том, в каком количестве находится это вещество в воде. Значительная часть элементов обнаружена уже в природной воде, преимущественно в океане, в главе о котором они и рассматриваются (стр. 161). Рассмотрим содержание в воде только некоторых из них.

Содержание тяжелых металлов, как, например, Cu, Co, Ni, в природных водах очень невелико. Этому способствует, с одной стороны, малое содержание их в почвах и грунтах, с другой — относительно высокое pH поверхностных вод, при котором эти металлы в виде гидроокисей выпадают в осадок. Воды рек и пресных озер в среднем содержат следующие количества этих металлов: Co — $0,0043 \text{ мг/l}$, Ni — $0,001 \text{ мг/l}$, Cu — $0,02 \text{ мг/l}$. В морских водах наблюдается несколько меньшее количество Co и Ni, а именно: Co — $0,0021 \text{ мг/l}$, Ni — $0,0034 \text{ мг/l}$ и Cu — $0,041 \text{ мг/l}$.

Характерно, что, благодаря рассеянию этих элементов в земной коре, они присутствуют во всех природных водах, но в очень малых количествах. По наблюдениям Малюга, в воде рек СССР можно заметить некоторое повышение содержания этих металлов в водоемах, расположенных вблизи их рудных месторождений (оз. Б. Чусовое, Урал).

Содержание титана в природной воде очень мало. Так, по данным В. И. Вернадского и В. Т. Чуйко, оно колеблется в пределах от $0,001$ до $0,01 \text{ мг Ti/l}$. Ш. Е. Каминский определил содержание титана в водных вытяжках почв в количестве около $0,07 \text{ мг Ti/l}$. Содержание урана, по определениям Белой, в воде рек около $2 \cdot 10^{-8} \text{ г}$.

Большую дискуссию в конце прошлого века и начале настоящего вызвал вопрос о содержании золота в природной воде. Значительная часть исследователей приводила данные о содержании золота в воде, главным образом морской, порядка от 1 до 60 мг на 1 т . Подобные количества вызывали стремления организовать добычу золота из столь, казалось, неисчерпаемых источников, как морская вода. Однако многочисленные попытки, предпринятые в этом направлении, потерпели

полную неудачу, не окупив и самой малой доли средств, затраченных на это предприятие. Только, после тщательно проведенных в 1918—1925 гг. работ Ф. Габера, сейчас можно считать, что в морской воде содержание золота не превосходит $0,055 \text{ мг Au/m}$, обычно же еще меньше: в пределах $0,005—0,05 \text{ мг Au/m}$. Данные Габера о незначительном содержании золота в природной воде находят подтверждение и в содержании золота в речных водах, в которых, по наблюдениям автора, даже при содержании в бассейне рассыпного золота количество его находится в пределах $0,006—0,1 \text{ мг Au/m}$. Условия, существующие в природных водах, не способствуют устойчивости золота в ионном состоянии, поэтому основной формой золота присутствующего в воде, видимо, являются минеральные и органические вещества, находящиеся в коллоидном состоянии, в состав которых золото входит в виде механического вкрапления или в виде сложного химического соединения.

Примером элементов, находящихся в природных водах в состоянии крайнего рассеяния, являются элементы семейства радия. Количество их в природной воде крайне ничтожно, но благодаря их особым свойствам они легко обнаруживаются даже при этом содержании. Вообще можно считать, что все природные воды содержат в незначительном количестве радиоактивные вещества: emanацию радия (Rn) и иногда радий (Ra). Этому способствует широкая распространенность радиоактивных элементов среди горных и осадочных пород, хотя и находящихся в состоянии крайнего рассеяния, как это видно по данным, приведенным в табл. 21.

Таблица 21

Содержание радиоактивных элементов в породах (в г на 1 кг породы)

Породы	Ra	U	Th
Изверженные горные породы:			
кислые	$3,01 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-2}$
средние	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$1,64 \cdot 10^{-2}$
основные	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-2}$
Осадочные породы:			
песчаники	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-2}$
глины	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
известняки	$0,5 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$

По химическому составу воды, обладающие радиоактивностью, весьма различны. Наибольшее количество радиоактивных веществ наблюдается в водах, генетически связанных с кислыми изверженными породами. Воды, имеющие до 28 М. Е.,¹ считаются слабо радиоактивными, от 28 до 80 М. Е. — со средней радиоактивностью и выше 80 М. Е. — сильно радиоактивными.

Радиоактивные воды принято делить на две группы: 1) воды, содержащие только одну emanацию радия, — радоновые воды (к которым относится большинство минеральных курортных источников), 2) воды, содержащие в растворе известное количество радия, и равновесное количество emanации, — радиевые воды (глубокие

¹ М. Е. (единица Махе) — единица измерения содержания радона, равная такому его количеству в 1 л воды, которое дает в ионизационной камере, при полном использовании α -излучений, ток насыщения, равный 0,001 электростатических единиц. Кроме того, применяют еще следующие единицы измерения: миллимикрокюри на литр (мкС), эман (эм) и миллиграмм-минута (или секунда) (мг-мин, мг-сек), т. е. количество Rn, образуемое 1 мг Ra в 1 минуту в 1 л. Таким образом, $1 \text{ М. Е.} = 0,364 \text{ мкС л}^{-1} = 3,64 \text{ эм} = 0,173 \text{ мг-сек/л}$.

пластовые воды нефтяных месторождений). Кроме того, иногда встречаются сильно радиоактивные воды, содержащие радий и, помимо равновесной ему эманации, еще избыточное количество эманации.

Нормальное содержание Ra в пресных водах—около 10^{-9} мг/л. При больших количествах вода считается радиевой, при этом можно подразделять воды на слабо-радиевые (до 10^{-7} мг Ra/л), радиевые воды средней силы (от 10^{-7} до 10^{-6} мг Ra/л) и сильно радиевые воды ($Ra > 10^{-6}$ мг/л).

Растворенные газы

Растворенный кислород. Вода, помимо химически связанного кислорода, составляющего $\frac{8}{9}$ ее веса, обычно содержит кислород, растворенный в ней в виде газа. Присутствие в природной воде растворенного кислорода является обязательным условием для существования большинства организмов, населяющих водоемы, поэтому изучение его представляет большой практический интерес.

Количественное содержание в природной воде растворенного O_2 является результатом равновесия, устанавливающегося между двумя группами процессов: с одной стороны, процессов, обогащающих воду O_2 , и с другой, наоборот, уменьшающих содержание O_2 .

Источником обогащения воды O_2 в естественных условиях является главным образом атмосфера, кислород которой поглощается соприкасающимися с воздухом поверхностными слоями воды (процесс инвазии). Скорость процесса инвазии из-за медленности диффузии газов в воде очень невелика. По данным Шёнемунда, вода, содержащая 2,8 мг O_2 /л и налитая в аквариум, через 10 дней содержала следующие количества O_2 : на поверхности—3,5 мл, на глубине 5 см—3,1 мл, а на глубине 15 см—2,8 мл, т. е. осталась без изменения.

Вторым источником, играющим иногда значительную роль в обогащении воды O_2 , является процесс фотосинтеза, при котором, в результате жизнедеятельности ассимилирующих CO_2 водных растений, выделяется кислород. Интенсивность процесса фотосинтеза зависит от содержания растворенной CO_2 , HCO_3' , от температуры и освещения. Поэтому фотосинтез происходит главным образом вблизи поверхности, на сравнительно небольших глубинах водоемов. Количество выделяющегося при этом O_2 может при отсутствии перемешивания весьма сильно повысить в одном месте содержание в воде O_2 , часто значительно выше равновесного содержания.

Так, если допустить, что при фотосинтезе растения выделяют чистый кислород, то в слое воды, примыкающем к растениям вблизи поверхности, создается парциальное давление O_2 , близкое к 760 мм. В этом случае можно ожидать, что содержание в воде O_2 максимально будет равно 60—70 мг/л. Но этот сильно обогащенный слой O_2 невелик, и O_2 накапливается в нем только при отсутствии перемешивания.

С другой стороны, O_2 в природных водах потребляется на различные окислительные процессы, как-то: дыхание организмов, брожение и гниение различных органических остатков, и, наконец, расходуется на окисление неорганических соединений: железа, азотистых соединений и др.

На процесс дыхания населяющих водоемы организмов: рыб, планктона—расходуется значительное количество O_2 . В качестве примера можно привести следующие данные, характеризующие поглощение O_2 при различных температурах некоторыми представителями зоопланктона (табл. 22).

Зависимость интенсивности фотосинтеза от освещения и температуры создает в воде водоемов, соответственно изменению этих факторов, периодические не только сезонные, но суточные изменения в содержании O_2 . Колебания O_2 при этом, т. е. величина так называемой амплитуды суточного хода O_2 , может достигать значительных размеров и будет зависеть от соотношения интенсивности протекающих процессов, продуцирующих O_2 (ассимиляционная деятельность организмов) и потребляющих его. Так как потребление O_2 сравнительно мало зависит от суточного изменения интенсивности солнечной радиации, а фотосинтез всецело определяется ею, то в течение

ние дня будет происходить накопление O_2 , а в темное время суток только расходование его. Соответственно этому максимальные количества O_2 в воде будут наблюдаться после полудня (в момент, когда уменьшающееся количество продуцируемого O_2 будет равно количеству его потребления), минимальное — ранним утром (в момент, когда растущее продуцирование O_2 будет равно количеству

Таблица 22

Потребление в воде O_2 при дыхании зоопланктоном (по А. П. Щербакову)

Название организма	Поглощение O_2 за 24 часа в мг на 1000 особей (самок)				
	2°	5°	10°	20°	25°
Рачки (<i>Diaptomus grasiloides</i>)	0,86	0,92	1,50	2,84	3,45
Циклопы (<i>Cyclops strenuns</i>)	1,80	2,47	3,61	6,97	10,23
Дафнии (<i>Daphnia longispina</i>)	1,31	1,40	2,60	5,36	6,57

его потребления). Величина суточного хода O_2 , а также сроки наступления максимума и минимума в содержании O_2 будут меняться в течение года и, разумеется, будут различны для каждого водоема.

Содержание O_2 в воде регулируется его парциальным давлением в атмосфере, и в зависимости от этого имеет место процесс инвазии или эвазии. Скорость процесса эвазии мало отличается от скорости процесса инвазии. Это видно, например, из экспериментов Батлера и Коста, при которых вода в сосуде обогащалась O_2 пропусканием через нее струи чистого кислорода, после чего через определенные промежутки времени в воде, находившейся в состоянии покоя, определялся кислород. В результате были получены следующие величины:

Часы	0	$\frac{1}{2}$	1	3	47	51	52	144
Температура	16,88	16,85	17,0	17,3	17,8	18,3	19,4	16,0
O_2 в % насыщения	351	351	355	356	173	171	168	92,0

Однако скорость этого процесса во много раз увеличивается, если вода перемешивается. По данным этих же авторов, вода, насыщенная чистым O_2 , при непрерывном перемешивании механической мешалкой отдает O_2 со скоростью, характеризующейся следующими данными:

Часы	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	1	2	3	4
Температура	16,6	16,7	16,6	16,6	16,6	16,8	17,1	17,4
O_2 в % насыщения	338	312	281	264	253	195	148	127,5

Таким образом, уже в течение 4 часов почти весь избыток O_2 был отдан из воды в атмосферу, и равновесие почти установилось, в то время как при отсутствии перемешивания за этот срок не произошло существенных изменений в содержании O_2 .

В природных условиях достижение равновесия между растворенным O_2 и O_2 в атмосфере облегчается перемешиванием воды в силу ряда причин: 1) волнения, 2) вертикальных токов, возникающих в результате изменения температуры в течение года и суток, 3) вертикальных токов, возникающих при испарении (в пресных водах с испарением связано понижение температуры, а в соленых — увеличение солёности и, следовательно, плотности), 4) течений, создаваемых действием ветра и достигающих значительных глубин, 5) турбулентного движения потока, облегчающего в реках соприкосновение воды с атмосферой.

Содержание O_2 в воде обычно выражают в мг/л или, как принято при изучении морей, в мл/л. Однако эта абсолютная форма выражения содержания O_2 не дает указаний, много ли содержится O_2 при данных условиях. Поэтому для оценки

относительного содержания O_2 применяют еще выражение в процентах по отношению к тому содержанию O_2 , которое является нормальной величиной растворимости O_2 при данной температуре, давлении и минерализации. Для вычисления относительного содержания O_2 пользуются специальными таблицами (большая часть составленными Фоксом), в которых приводится нормальное содержание O_2 при различной температуре и солености¹ и нормальном атмосферном давлении в 760 мм.

Вычисление относительного содержания O_2 производится в этом случае по формуле

$$\% O_2 = \frac{a \cdot 100 \cdot 760}{N \cdot P},$$

где a — количество O_2 (в мг/л), найденное по анализу; N — нормальное количество O_2 при данной температуре и давлении 760 мм (из таблиц); P — давление.

Относительное содержание O_2 иногда выражают в ‰ отклонения от нормального содержания, т. е. 90‰ насыщения следовало бы изобразить как $-10‰$, а 105‰ — как $+5‰$.

Кроме того, Альстербергом, а затем Г. Ю. Верещагиным было предложено для озер выражать относительное содержание O_2 не только по отношению к нормальной растворимости O_2 при данной температуре (так называемые „актуальные проценты“ и „актуальные отклонения“), но и по отношению к растворимости O_2 при температуре 4° (так называемые „абсолютно нормальные проценты“ и „абсолютно нормальные отклонения“). Температура в 4° выбрана потому, что примерно при этой температуре происходит весенняя и осенняя циркуляция, во время которой содержание O_2 во всей массе воды водоема выравнивается с содержанием O_2 в атмосфере. Следовательно, абсолютно нормальные проценты выражают изменения O_2 , которые произошли после насыщения воды водоема при характерном для озера моменте.

Относительный способ выражения O_2 допускает ряд условностей. Особенно существенной из них является выбор давления. Медленность процессов инвазии и диффузии, указанных выше, не дает уверенности в том, что наблюдающееся в момент определения O_2 давление атмосферы соответствует тому, при котором действительно происходил процесс инвазии, так как давление могло уже значительно измениться. Еще в большей мере это относится к воде на глубинах водоемов, ибо совершенно неизвестно, каково было давление, когда данная вода на поверхности насыщалась O_2 .

Другая условность заключается в том, что таблицы растворимости O_2 составлены из расчета на парциальное давление O_2 в 0,209 атм, т. е. содержание его в абсолютно сухом воздухе, в то время как в обычном воздухе всегда содержатся водяные пары. Нетрудно подсчитать, что при температуре в 30°, при которой давление водяных паров в воздухе будет равно 31,6 мм, нормальное содержание O_2 будет не 7,98, а 7,52 мг/л, т. е. разность составляет 0,46 мг/л. Наконец, таблицами часто пользуются для солоноватых водоемов, хотя в воде их наблюдается другое соотношение между ионами, чем в морской воде. Все же относительная форма удобна для сравнения между собой различных анализов, и ею пользуются несмотря на указанные условности. При этом за давление для всех глубин принимают среднее годовое давление атмосферы в данной местности.

В природных водах иногда наблюдаются насыщения кислородом, значительно превышающие его нормальное содержание. Это происходит, с одной стороны, под влиянием процесса фотосинтеза при недостаточном перемешивании слоев воды, как это уже указывалось выше, с другой, — под влиянием чисто физических причин, например при повышении температуры воды. В этом случае, если O_2 , в силу медленности диффузии, не успел выделиться в атмосферу, то в воде оказывается некоторый избыток O_2 , против его нормального содержания, при новой температуре

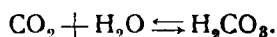
¹ Океанологические таблицы. Гидрометеониздат, 1940.

воды (явление гистерезиса). Более часты и более значительны пересыщения воды O_2 под влиянием фотосинтеза.

Например, Бердж и Джеди 26/VIII 1909 г. в оз. Нейтц на глубине 4,5 м обнаружили 36,47 мг O_2 /л, что соответствует при температуре $7^{\circ},5$ 295 $^{\circ}/_0$ насыщения. Матвеевым приводится для Тюпского залива Иссык-куль 18/VIII 1928 г. на глубине 0,25 м 20,70 мг O_2 /л, что составляет 269,4 $^{\circ}/_0$ насыщения. Книпович в Азовском море наблюдал в поверхностных слоях в начале августа 1925 г. 257, 298 и 315 $^{\circ}/_0$, а в Каспийском море в конце июня и в начале августа 1915 г. на глубине 25 м 158 и 168 $^{\circ}/_0$ насыщения. Наконец, Кнауце в небольшом водоеме при обильном развитии сине-зеленых водорослей наблюдал непосредственно подо льдом в январе 69,2 мг O_2 /л, т. е. 478 $^{\circ}/_0$ насыщения.

Приведенные величины содержания в природной воде O_2 являются предельными, обычно же превышение нормальных количеств достигает всего нескольких процентов и быстро сглаживается благодаря перемешиванию водных масс.

Двуокись углерода. Обычно принято отождествлять угольную кислоту (H_2CO_3) с находящимся в растворенном состоянии угольным ангидридом (CO_2), принимая их общее содержание за CO_2 . Это положение основывается на том, что только часть CO_2 , прореагировав с водой, образует угольную кислоту, а большая часть находится в виде молекулярно растворенного газа. Между этими формами существует равновесие:



Это равновесие сильно сдвинуто влево, и в воде присутствует только около 1 $^{\circ}/_0$ H_2CO_3 .¹ Прежде, когда все формы соединений двуокиси углерода выражались через CO_2 , сумма H_2CO_3 и CO_2 , выраженная в виде CO_2 , называлась свободной CO_2 , в отличие от связанной CO_2 , под которой подразумевалась CO_2 в CO_3^{--} , и полусвязанной в HCO_3^- . Теперь при ионной форме выражения анализа в качестве пережитка старой формы еще сохранилось название — свободная CO_2 .

CO_2 присутствует в том или ином количестве почти во всех природных водах. Только при pH выше 8,5, как было видно выше (стр. 42), количество ее столь незначительно, что практически может не приниматься во внимание.

Источником появления CO_2 в природной воде являются прежде всего различные биохимические процессы окисления органического вещества, происходящие как непосредственно в воде, так и в почвах и илах, с которыми соприкасается вода. К процессам, сопровождающимся выделением CO_2 и обогащающим ею воду, относятся: дыхание водных организмов, различные виды брожения распадающихся органических остатков (стр. 61) и, наконец, сложные геохимические процессы, происходящие в глубинных слоях земной коры — метаморфизация осадочных пород, показателем чего являются часто очень большие количества CO_2 в глубинных источниках. Кроме того, при содержании в воде CO_2 меньшем, чем это соответствует ее парциальному давлению в атмосфере, CO_2 из воздуха может поглощаться водой. Этот процесс инвазии, однако, имеет место только в морях, содержание CO_2 в которых очень мало. Воды суши, тесно соприкасающиеся с почвами и породами, обычно содержат CO_2 в количествах больших, чем это требуется для равновесия с атмосферой. Действительно, в атмосфере содержится CO_2 всего 0,03 $^{\circ}/_0$, т. е. 0,0003 атм. Из закона Генри — Дальтона следует, что при парциальном давлении в воде без ионов должно растворяться следующее количество CO_2 :

$$P = 1970 \cdot 0,0003 = 0,59 \text{ мг} CO_2/\text{л} \text{ (15}^{\circ}\text{)}.$$

Между тем на материке только сильно минерализованные воды и воды у поверхности летом содержат близкие к этому количества CO_2 . Из процессов,

¹ Приведенные на стр. 41 экспериментально найденные константы диссоциации угольной кислоты (K_1) относятся к общему содержанию $CO_2 + H_2CO_3$. Истинная константа диссоциации в отношении недиссоциированных молекул H_2CO_3 точно не установлена и примерно в 1000 раз больше (около $4 \cdot 10^{-4}$).

направленных на уменьшение CO_2 в природной воде, важнейшими являются: эвазия, при которой избыточное количество CO_2 выделяется согласно закону Генри — Дальтона в атмосферу, затем связывание углекислоты при реакциях с карбонатами кальция и магния в породах (стр. 43), если это позволяет существующее равновесие $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ с HCO_3^- и CO_3^{2-} , и, наконец, фотосинтетическая деятельность водных растений. Последняя в поверхностных слоях открытых водоемов имеет настолько большое влияние на содержание CO_2 , что в ряде случаев наблюдается (летом в хорошо освещаемых и прогреваемых слоях воды) почти полное исчезновение CO_2 из раствора и как результат этого повышение pH выше 8,4.

CO_2 в природной воде, благодаря легкости своего перехода, с одной стороны, в атмосферу, с другой, — в ионы и, наконец, в живые организмы, является важнейшим фактором миграции углерода в природе. Направление процессов выделения и поглощения CO_2 в природных водах, как одного из звеньев общего круговорота углерода на земле, видна на рис. 12.

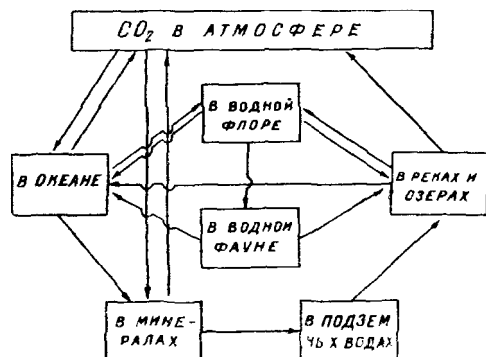


Рис. 12. Схема круговорота CO_2 и производных угольной кислоты в природе.

Подземные воды поверхностных слоев земной коры всегда содержат CO_2 , причем иной раз в весьма значительных количествах — до нескольких десятков и сотен мг/л. В минеральных источниках часто количество CO_2 доходит до сотен и тысяч мг/л. Поверхностные воды, благодаря постоянному выравниванию содержания CO_2 с атмосферой, а также значительному потреблению CO_2 при фотосинтезе, содержат его в значительно меньших количествах (мг/л).

Прочие газы. Выше уже были рассмотрены причины появления сероводорода в природных водах и зависимость его содержания от pH. Присутствие H_2S в природной воде сравнительно редкое явление, и количество его при этом редко превосходит несколько десятков мг/л, обычно же значительно меньше. При парциальном давлении H_2S в атмосфере, равном нулю, длительное присутствие его в поверхностных водах невозможно, и в реках и озерах H_2S наблюдается лишь иногда в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация водной массы. В подземных водах сероводород встречается гораздо чаще, особенно в глубинных водах.

Прочие газы, встречающиеся в природных водах (азот, метан и др.), имеют меньшее гидрохимическое значение, и их содержание освещается при рассмотрении водоемов (стр. 150, 152, 159).

Органическое вещество в воде

Кроме сравнительно простых по своему химическому составу неорганических соединений, растворенных в природных водах в виде ионов и газов, в воде почти всегда присутствуют органические вещества. Органическое вещество, находящееся в естественной воде, по своей природе может быть подразделено на входящее в состав живых организмов, населяющих воду, и на органическое вещество, являющееся продуктом распада живых организмов.

К первой группе относятся вещества, входящие в состав многочисленных водных организмов: рыб, зоо- и фитопланктона, зообентоса, макрофитов, нанопланктона и различных микроорганизмов. Ко второй группе принадлежат многочисленные органические вещества, являющиеся по сложности своего химического состава и строения промежуточными между живыми органическими веществами и простыми неорганическими соединениями.

Органическое вещество в самых различных формах своего существования состоит из небольшого сравнительно числа элементов, главным образом из углерода, кислорода и водорода при весьма малых количествах N, P, Si, K и некоторых металлов. Но по химическому составу оно чрезвычайно сложно и разнообразно, причем большая часть его находится в коллоидном состоянии. Первая группа органических веществ хотя и влияет на ионный и особенно газовый состав воды, но принадлежит к компетенции биологии; вторая же имеет прямое отношение к химическому составу природных вод.

Различные продукты распада органических веществ попадают в природную воду как в результате поступления извне, так и за счет продуктов отмирания водных организмов в самом водоеме. Из продуктов, попадаемых извне, прежде всего следует отметить вещества, вымываемые водой из почв и объединяемые общим названием гуминовых веществ.

В сложном процессе почвообразования остатки отмерших животных организмов и главным образом растений под влиянием ряда физических, химических и биохимических факторов претерпевают глубокие изменения в своем составе. Иногда эти изменения при благоприятных условиях заходят настолько глубоко, что приводят к полному распаду органического вещества на простейшие неорганические соединения. Но во многих случаях круговорот органического вещества в почвах замедляется тем, что некоторая часть его, в особенности растительного происхождения, будучи относительно устойчива к действию биохимических факторов, избегает полной минерализации и под влиянием ряда физических, химических и биологических процессов превращается в своеобразный комплекс органических соединений, носящий название гумуса, или перегноя. Такова природа гумуса в различных почвах, торфяниках, сапропелитах и других органогенных образованиях. Содержание гумуса в различных почвах можно видеть из данных табл. 23.

Таблица 23.

Содержание гумуса и гуминовых кислот в некоторых почвах СССР
(по И. В. Тюрину)

Почвы	Горизонт	% гумуса в почве	% гуминовых кислоты в почве
Тундровая (Хибины)	A ₀	73,1	8,24
Подзолистая (Ленинград)	A ₁	10,65	1,2
Серая лесная	A ₁	3,48	0,84
Чернозем выщелоченный	A ₁	8,0	3,2
Чернозем обыкновенный	A ₁	10,58	3,8
Каштановая	A ₁	4,16	1,19
Солонец	A ₁	6,12	0,84

Почвенный гумус представляет собой весьма сложный и динамичный по своей природе комплекс многочисленных веществ, очень разнообразных по химическому составу. В него входят: 1) еще не разложившиеся растительные и животные остатки (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза, белковые вещества и т. д.), 2) вещества, возникшие в результате микробиального синтеза (тела микробов — живые и мертвые, но еще не разложившиеся), промежуточные продукты распада органических остатков и 3) гуминовые вещества.

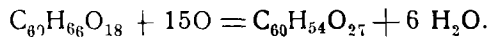
К обширной группе гуминовых веществ относятся характерные темнокрасные соединения сложного химического состава, который еще не установлен. Они составляют преобладающую часть почвенного гумуса (табл. 24).

Содержание гуминовых веществ в некоторых почвах
(по Шпрингеру)

Почвы	Содержание гуминовых веществ (в % к гумусу)
Торфяно-болотные	46—49
Подзолистые	46—52
Бурые лесные	50—70
Перегнойно-карбонатные	57—65
Черноземы	71—91
Лугово-болотные	81—82

Гуминовые вещества объединяют целую группу соединений, деление которых основано на различной растворимости в разных растворителях. Различают растворимые в щелочах гуминовые кислоты, гиматомелановую кислоту, растворимые в кислотах и щелочах фульвокислоты и, наконец, нерастворимые в этих растворителях гумусовые угли.

Наиболее изученные в настоящее время гуминовые кислоты являются по составу высокомолекулярными оксикислотами. Их состав, повидимому, близок к эмпирическим формулам: $C_{60}H_{54}O_{27}$ (Детмер) или $C_{69}H_{52}O_{30}$ (Фукс). Образование их путем окисления лигнина можно представить уравнением



Природные воды, соприкасаясь с этим сложным комплексом органических веществ, вымывают из него некоторую часть гуминовых веществ и других промежуточных продуктов распада или гумификации. Особенно легко это протекает в тех почвах, поглощающий комплекс которых насыщен водородом (кислые почвы), поэтому воды торфяников и болот всегда окрашены в желтый и даже коричневый цвет. Во многих водах, особенно реках с болотным питанием, вещества гумусового происхождения являются основным элементом состава воды. Но после выноса в хорошо аэрируемые реки, а затем озера и моря органическая часть состава воды подвергается метаморфозу, и незаконченный в почвах процесс окисления завершается распадом органического вещества в простые неорганические соединения.

К числу источников органического вещества вне водоемов надо отнести еще сточные и промышленные воды, стекающие в подземные воды и реки. Состав этих веществ весьма различен, но судьба их в водоемах аналогична судьбе органического вещества из почв.

В самих водоемах органическое вещество непрерывно поступает в воду в результате отмирания различных водных организмов. Часть этих остатков остается взвешенной в воде и здесь поедается другими организмами или подвергается распаду, другая опускается на дно, и там в более сложных условиях происходит его разложение.

Распад органического вещества в воде в естественных условиях протекает под воздействием ряда сложных процессов как химического, так и биохимического характера. Особенную роль при этом играют последние. Мириады микроорганизмов, населяющих воду, в процессе своей жизнедеятельности превращают сложные органические вещества в более простые неорганические соединения, и выделяющаяся при этом энергия служит источником их существования. Процесс распада заканчивается тогда, когда бактерии уже не могут более использовать присущую органическим веществам энергию.

Действие микробиальной флоры при этом исключительно многообразно, причем отдельные виды бактерий „специализируются“ на определенных типах биохимических превращений. Одни из них превращают сложные протеины (белки), другие расщепляют белок, вплоть до выделения из него азота, третьи гидролизуют жиры, четвертые разрушают углеводы (клетчатку, крахмал), пятые сбраживают органические кислоты и т. д.

Большую роль при этих превращениях играют ферменты — своеобразные органические катализаторы, ускоряющие протекание процессов.

Жизнедеятельность микроорганизмов может протекать как в присутствии кислорода, так и при недостатке и даже полном отсутствии его. Соответственно этому организмы подразделяются на аэробные и анаэробные. Например, к аэробным относятся нитрифицирующие бактерии (стр. 47), а к анаэробным — бактерии, вызывающие метановое брожение, восстанавливающие сульфаты до сероводорода (стр. 35).

Особенное значение в распаде органического вещества имеет разложение белковых веществ. Состав белка является очень сложным, и строение белковой молекулы еще до сих пор не установлено, хотя основные звенья, составляющие белковую молекулу, — аминокислоты хорошо изучены. Они представляют собой органические кислоты с аминогруппой, как, например, $R - CHNH_2 - COOH$, где R — органический радикал различного строения. Распад белка происходит с выделением ряда промежуточных продуктов, конечными из которых являются аминокислоты. Окончательные продукты полного распада белка в анаэробных условиях, получающиеся из главных элементов, составляющих белковую молекулу, видны из табл. 25.

Таблица 25.

Конечные продукты полного распада белка

Основные элементы, входящие в состав белка	C	N	H	O	S	P	Fe
Конечные продукты полного распада белка	CH ₄ CO ₂	NH ₃	NH ₃ H ₂ S H ₂ O CH ₄	H ₂ O CO ₂ P ₂ O ₅	H ₂ S FeS	P ₂ O ₅	FeS

Одновременно с процессами распада органического вещества в водоеме протекают обратные процессы — построения органического вещества, являющиеся одним из звеньев общего круговорота углерода. Этим процессам, воссоздающим органическое вещество из простых неорганических соединений, жизнь на земле обязана своим существованием. Их осуществляют две категории организмов: хемосинтетические бактерии и фотосинтетические организмы. Первая категория организмов воссоздает органическое вещество из простых неорганических соединений, используя для этого синтез энергии, выделяемую при химических превращениях. Таковы, например, широко распространенные в природных водах нитрифицирующие бактерии, бактерии, усваивающие свободный азот, окисляющие серу и сероводород до сульфатов, железобактерии и многие другие.

В противоположность им, фотосинтетические организмы создают из неорганических соединений органическое вещество только на свету, используя солнечную энергию, причем этот процесс происходит с помощью специального пигмента (хлорофилла, фикоциана). Усваиваемая ими углекислота и питательные соли соединения (N, P, S, K) идут на построение органической клетки, являющейся первичной органической материей.

На основе первичной продукции органического вещества, создаваемого продуцирующими организмами (продуцентами), другие организмы (консументы), потребляя

ее в пищу, создают более сложные виды органической материи. Хлорофиллоносные растения планктона как в живом, так и в мертвом виде потребляются зоопланктоном и зообентосом; последний, в свою очередь, поглощается мелкими рыбами, которые служат, наконец, пищей более крупным хищным рыбам. После смерти остатки этих организмов поедаются другими организмами, или, как указывалось выше, вновь подвергаются в толще воды или на дне водоема процессу минерализации.

В свою очередь, процесс минерализации органических остатков лимитирует интенсивность развития фотосинтетических организмов. Этот процесс восстановления (регенерации) распадающегося вещества имеет, таким образом, громадное значение для жизни водоема. Он, как уже указывалось выше, осуществляется главным образом бактериями, называемыми в силу этого редуцентами, и определяет условия создания первичного растительного органического вещества, построение которого без некоторых необходимых растениям солей невозможно. К числу таких лимитирующих развитие водных растений питательных солей относятся прежде всего соединения азота (нитраты и нитриты) и фосфора (фосфаты).

Таким образом, органическое вещество в природных водах теснейшим образом связано с находящимся в растворе ионным и газовым комплексом неорганических веществ. Между отдельными формами обоих состояний вещества, при непрерывном переходе одного в другое, существует некоторое равновесие, зависящее от физических и биохимических условий окружающей среды.

ГЛАВА III

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Исследование водоемов

Объем гидрохимических работ, намечаемых для проведения исследования того или иного водоема, определяется, с одной стороны, задачами данного исследования, с другой, — типом водоема, его размером и требуемой полнотой характеристики. Разумеется, не может существовать какого-либо определенного графика в отношении последовательности и объема в исследованиях, но общие приемы гидрохимического изучения могут быть намечены даже для самых различных типов водоемов.

По продолжительности гидрохимические исследования могут быть подразделены на единовременные, при которых работы проводятся только в течение некоторого промежутка времени, и систематические, повторяемые по несколько раз для данного пункта водоема. В отношении ценности получаемых результатов первые значительно уступают вторым и хотя и дают представление о составе воды и его изменении в пространстве, но не дают картины гидрохимического режима водоема. Естественно, что при каждом гидрохимическом исследовании следует стремиться к постановке систематических круглогодичных исследований. Лучшей формой полных гидрохимических исследований являются поэтому стационарные наблюдения, которые проводятся в СССР на многих водоемах (реках, озерах, морях, подземных водах), причем наиболее обширной сетью станций обладает Гидрометеорологическая служба СССР.

По объему гидрохимические работы могут быть самые различные: от единичной, взятой на анализ, пробы воды при ориентировочном ознакомлении с химическим составом воды данного водоема до массового взятия проб на ряде пунктов и глубин по всему водоему. Выбор точек для взятия проб воды на анализ зависит от характера водоема.

При гидрохимическом изучении рек основное внимание должно быть обращено на сезонные изменения химического состава при изменении водоносности реки и характера питания, а с другой стороны, на изменение химического состава воды реки по ее длине, соответственно ее приточности, меняющимся физико-географи-

ческим условиям и искусственному загрязнению промышленными и бытовыми сточными водами. Наименьшее число сроков взятия проб воды, необходимых для установления предельных величин колебания химического состава воды рек северных широт, надо считать три: зимой — перед началом снеготаяния, во время весеннего половодья на пике паводка, и летом — при наинизшем уровне. На реках с ледниковым питанием или летними дождевыми паводками, как минимум, необходимо брать пробы еще на пике паводка и между ними. Для более полного освещения гидрохимического режима реки требуется взятие проб ежемесячно. При значительном различии в химическом составе воды притоков и главной реки следует брать пробы после впадения притока, в нескольких пунктах по ширине реки.

На озерах единичные пробы берутся посредине озера или, во всяком случае, на значительном удалении от берега, а при более детальном изучении они отбираются с разных глубин на ряде пунктов. Обычно эти пункты (станции) распределяются по линии, проведенной от берега к открытой части озера, причем при расположении станций по прямой от одного берега до другого подобную серию станций называют разрезом, а при окончании в открытом озере — полуразрезом. Глубины, с которых следует брать пробы воды в озере, как минимум, должны быть у поверхности (0,5 м) и у дна. С промежуточных глубин пробы берутся в достаточно глубоких озерах и при наличии термической стратификации. В этом случае пробы следует брать в зависимости от температурного скачка: одну пробу выше скачка, одну пробу в слое скачка и одну ниже его. При более детальном обследовании пробы отбираются в зависимости от глубины озера через определенные стандартные промежутки глубин (0,5; 2,5; 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200 м и т. д.).

Направление разрезов выбирается так, чтобы осветить предполагаемые неоднородности в химическом составе воды озера под влиянием притоков или течений. Отдельно освещается гидрохимический режим заливов побережья.

Подземные воды изучаются путем взятия проб воды лучше всего из самоизливающегося источника. Если для данного водоносного горизонта не наблюдается источников, то пробы берут из буровых скважин, закладываемых до соответствующего водоносного слоя или при небольшой глубине из копанных колодцев, предварительно освеженных откачкой из них всей воды.

Гидрохимические определения в море в значительной мере напоминают озерные работы на глубоких озерах, но только они проводятся в несравненно больших масштабах. Часто разрезы в море бывают так велики, что они выполняются в течение нескольких недель и даже месяцев. Гидрохимические работы в море всегда являются сопутствующими гидрологическим и не являются изолированными от них. Последнее обстоятельство в значительной мере относится и к другим водоемам.

Гидрохимические определения

Во взятых пробах воды сразу же на месте определяются быстро изменяющиеся ингредиенты (газы, pH), большая же часть ингредиентов может определяться в пробе воды спустя некоторое время. Аналитическая сторона гидрохимической работы, так же как и условия взятия проб, подробно освещается в специальных руководствах и инструкциях по анализу воды и поэтому не затрагивается здесь.

В табл. 26 приводится примерный перечень гидрохимических определений, производимых в различных водоемах, соответственно тем или иным целям исследования. В данный список включены только основные определения и не учитывается ряд ингредиентов, или содержащихся в природной воде в очень малых количествах, или не вошедших в широкую гидрохимическую практику по тем или иным соображениям.

Как видно из приведенного перечня наиболее распространенных в гидрохимии определений, объем их является специфическим для многих водоемов. Сжатость гидрохимического анализа в море объясняется особенностями химического состава морской воды, т. е. постоянством ее ионного состава, в отличие от континентальных

вод, состав которых чрезвычайно разнообразен в качественном и количественном отношении. Кроме того, в континентальных водах, в силу их большего практического значения как источника водоснабжения, целый ряд определений носит специфический характер, обуславливающих их качество, что не имеет существенного значения для морской воды, которая не употребляется для целей водоснабжения.

Таблица 26

Объем гидрохимического анализа, обычно производимого
для различных водоемов

Определения	Общее изучение					С практическим уклоном					
	моря		реки, озера, подземные воды		соляные озера	минеральные источники	санитарно-гигиенический анализ	для пром. водоснабжения	для изучения агрессивности	для рыбохозяйственных и биологических целей	для иригации
	мор- мальный анализ	сокращенный анализ	мор- мальный анализ	сокращенный анализ							
Cl'	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
SO ₄ '			+	+	+	+	+	+	+	+	+
HCO ₃ '	+		+	+	+	+		+	+		+
CO ₃ "			+	+						+	
NO ₃ '	+		+	+		+	+			+	
NO ₂ '	+		+	+						+	
Фосфор	+		+	1		+	+			+	
Кремний	+		1			+				+	
Na+K			+		+	+			+		+
Mg"			+	+	+	+					+
Ca"			+	+	+	+			+		+
NH ₄ '	+		+			+	+			+	
Fe'+Fe"			+			+		+			
Fe"			2			+					
O ₂	+	+	+				+	+	+	+	
CO ₂	+		+			+	+	+	+	+	
H ₂ S	+		2			+	+		+	+	
pH	+	+	+			+	+	+	+	+	
Минерализация (соленость)	+	+	+		+	+	+	+		+	+
Общая жесткость			+	+			+	+	+	+	
Жесткость постоянная			+					+			
Щелочность	+	+				+					+
Окисляемость			+				+			+	
Агрессивность							+	+	+		

Весьма специфичен анализ минеральных вод, при котором часто основной упор делается на определение содержания ингредиентов, встречающихся в природных водах в очень малых количествах (Fe, H₂S, Ra, Li, Mn и некоторые другие).

Гидрохимический анализ воды, наряду с определением непосредственного содержания того или иного иона, газа или вещества, включает определение качеств воды, обусловленных содержанием групп ингредиентов или целого их комплекса. Такими определениями, характеризующими особые качества воды, являются: минерализация, жесткость, щелочность, кислотность, агрессивность и окисляемость. Происхождение этих определений, с одной стороны, связано с необходимостью практической характеристики качеств воды, с другой, — стремлением

¹ В подземных водах определяется редко.

² В реках определяется очень редко.

одним эмпирическим определением охарактеризовать содержание целого комплекса веществ или происходящих процессов. Кроме того, это в значительной мере объясняется исторически сложившейся упрощенностью анализа воды на первых этапах развития гидрохимии.

Наименее определенным понятием является минерализация воды. Как показывает само название, под этим термином подразумевается величина, характеризующая содержание минеральных веществ в воде. Однако она может колебаться в зависимости от способа ее определения. Практически определить содержащиеся в воде минеральные вещества можно двумя способами: выпариванием воды досуха и определением веса так называемого сухого остатка, или суммированием отдельных ингредиентов, найденных при анализе. Оба эти пути имеют недостатки.

Первый способ дает погрешность за счет изменения химического состава воды при выпаривании, особенно при мало минерализованной воде (превращение HCO_3' в CO_3'' , остающиеся органические вещества, часто неполное удаление кристаллизационной воды и др.). Наиболее совершенными способами определения сухого остатка являются методы Ефремова (выпаривание при t° в 180° с содой) и определение по Серенсену (стр. 166).

Второй способ всегда требует производства полного анализа и суммирует в конечном результате погрешности отдельных определений. При этом способе полученную величину выражают или в виде суммы минеральных веществ, в которую входят как ионы, так и недиссоциированные вещества, в том числе и находящиеся в коллоидальном состоянии (Fe''' , Al , SiO_2), или же выражают только в виде суммы ионов. При подсчете суммы минеральных веществ или суммы ионов надо стремиться выражать отдельные ингредиенты в той форме, в которой они существуют в растворе. Подсчет суммы минеральных веществ часто бывает неточен, так как неясна форма содержания в растворе многих веществ, как, например, Fe''' , Al , Si и некоторых других. Для определения выноса ионов реками, а также для различных геохимических количественных соображений, при подсчете минерализации, учитывая генезис HCO_3 из известняков и возможное выпадение в осадок в виде CaCO_3 , HCO_3' переводят в CO_3'' . Если учесть изменения, происходящие с ионным составом при выпаривании воды и получении сухого остатка, то получающаяся величина должна быть близка к сумме минеральных веществ, найденной по анализу, отличаясь от нее для хорошего анализа в пределах 1—2% и не превышая ее на 3—5%. Практически для этого достаточно прибавить к сухому остатку 0,508 содержания HCO_3' , найденной по анализу.

Понятия, вкладываемые в термины жесткость, щелочность и агрессивность, рассмотрены на стр. 192, 44, 194; что же касается окисляемости, то это определение характеризует содержание в воде веществ, способных окисляться, причем результат его выражается количеством кислорода, затраченного на окисление. Такими способными окисляться в воде веществами являются главным образом органические вещества и лишь некоторые неорганические, как Fe'' , NO_2' , H_2S , HS' и Mn'' . При очень малом содержании последних величина окисляемости является мерой характеристики содержания в воде органических веществ, количественно учесть присутствие которых иначе затруднительно. Вместе с тем следует отметить не абсолютный, а относительный характер этой величины, которая позволяет только сравнивать содержание органических веществ в разных водах, не давая величины полного содержания веществ.

Кроме указанных в табл. 26 наиболее важных определений, обычно производимых в анализе воды, в литературе иногда встречаются устаревшие способы характеристики химического состава воды. Такими все реже встречающимися формами являются, например, прокаленный остаток и потеря при прокаливании. Величина прокаленного остатка, т. е. вес сухого прокаленного остатка, помимо содержания в воде минеральных веществ, отражает и ряд изменений в солевом составе, происходящих при повышении температуры до $600\text{—}700^\circ$ ($2\text{HCO}_3' \rightarrow \text{CO}_3''$; $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO}$; $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO}$ и некоторые другие), поэтому он не может служить мерой характеристики минерализации воды, так же как и разность между сухим остатком

и величиной прокаленного остатка, называемая потерей при прокаливании, не может быть по тем же причинам мерой характеристики содержания органических веществ.

Другим устаревшим определением в гидрохимическом анализе является нахождение величины так называемых полуторных окислов (R_2O_3), под которой подразумевается содержание всех трехвалентных элементов в виде окислов — понятие, перешедшее в гидрохимию из анализа пород и почв, где эти элементы являются первостепенными. В гидрохимической же практике они не характеризуют никаких свойств воды, так как Fe обычно определяется отдельно, быстрым и точным способом. Кроме того, форма выражения этой величины является устаревшей и не может быть модернизирована.

Вообще можно отметить, что современная гидрохимия стремится расшифровать и дифференцировать по отдельным ингредиентам качества воды, которые являлись удобными только на первых этапах развития гидрохимического анализа при ориентировочной характеристике качеств воды для практических целей.

Способы выражения величин при анализе

Величины, характеризующие содержание отдельных ингредиентов состава воды, выражают далеко не одинаковыми для всех случаев единицами размерности. Это объясняется, с одной стороны, разнообразием количественного содержания ингредиентов в природной воде, с другой, — исторически сложившимися традициями и трудностью перехода к новым, при накопившемся большом старом материале, для которого в этом случае будет нарушена сравнимость результатов.

Выше (стр. 20) уже разбирались способы выражения концентрации растворов и указывалось на применение тех или иных форм в гидрохимии. Обобщим здесь существующие формы, применяемые для количественной характеристики ингредиентов в гидрохимической практике, для различных видов водоемов (табл. 27).

Таблица 27

Способ выражения концентрации и формы результатов определения, принятые в практике изучения различных водоемов

Определение	Моря		Пресные воды		Солоноватые и соленые воды	
	конц.	форма	конц.	форма	конц.	форма
Cl'	0/00	Cl'	мг/л	Cl'	г/кг	Cl'
SO ₄ "	г/кг	SO ₄ "	"	SO ₄ "	"	SO ₄ "
HCO ₃ '	"	HCO ₃ '	"	HCO ₃ '	"	HCO ₃ ' и CO ₃ "
CO ₃ "	"	CO ₃ "	"	CO ₃ "	"	CO ₃ "
NO ₃ '	мг/м ³	N	"	NO ₃ ' и N	—	—
NO ₂ '	"	N	"	NO ₂ ' и N	—	—
Фосфор	"	P	"	P	—	—
Кремний	"	Si	"	Si и SiO ₂	—	—
Na ⁺	г/кг	Na ⁺	"	Na ⁺	г/кг	Na ⁺
Mg ⁺⁺	"	Mg ⁺⁺	"	Mg ⁺⁺	"	Mg ⁺⁺
Ca ⁺⁺	"	Ca ⁺⁺	"	Ca ⁺⁺	"	Ca ⁺⁺
NH ₄ ⁺	мг/м ³	N	"	NH ₄ ⁺ и N	—	—
Fe	"	Fe	"	Fe	мг/л	Fe
O ₂	мл/л	O ₂	"	O ₂	"	O ₂
CO ₂	"	CO ₂	"	CO ₂	—	—
Жесткость	—	—	мг-экв. и пем. град.	CaO	—	—
Щелочность	мг-экв	—	мг-экв	—	мг-экв	—
Окисляемость	—	—	мг/л	O	—	—
Агрессивность	—	—	"	CO ₂ и CaCO ₃	—	—
Минерализация	0/00	Соленость по Серенсену	"	Σ и сухой остаток	г/кг	Σ и сухой остаток

Как видно, при наличии известной унификации способов выражения результатов анализа континентальных вод, где все ингредиенты выражаются преимущественно или в $мг/л$ или в $г/кг$, в морской практике наблюдается большее разнообразие ($‰$, $г/кг$, $мг/м^3$, $мл/л$, $мг-экв$). Число приводимых знаков величины содержания ингредиентов зависит от точности применяемой методики, и для большинства из них достаточно привести 3—4 первые цифры.

Особое значение имеет в гидрохимической практике способ выражения величины в молярной и эквивалентной форме (стр. 21), которая не исключает прочих форм, а применяется параллельно с ними. При перечислении химического анализа воды в $мг-экв$ форму все ионы выражены в тех химически равноценных единицах, пропорционально которым они вступают между собой в реакции и были связаны в соли до растворения в воде. Поэтому применение эквивалентно-молекулярной формы чрезвычайно ценно в гидрохимии по ряду причин. Выраженные в молях величины применяются при расчетах равновесных систем и позволяют судить о преобладании того или иного иона в химическом отношении. Например, в воде Иссык-куль содержится Cl' 1,585 $г/кг$ и SO_4'' 2,115 $г/кг$, но если перечислить содержание этих ионов в $мг-экв$ (Cl' 44,7 и SO_4'' 44,03) или $мг-моли$ (44,7 Cl' и 22,0 SO_4''), то очевидно, что по числу молекул в растворе и по их эквивалентам Cl' преобладает над SO_4'' . Кроме того, эта форма облегчает возможность установления генезиса ионного состава, вероятное связывание ионов при выпадении в осадок и, наконец, что особенно существенно, позволяет судить о правильности произведенного анализа и дает возможность расчета некоторых ионов без производства их непосредственного аналитического определения. Остановимся несколько подробнее на последней стороне применения эквивалентной формы.

Способы пересчета из формы, выражающей содержание того или иного иона в $г$ или $мг$, на содержание в $мг-экв$, уже указывались выше (стр. 21). Для массового пересчета в эту форму служат специальные таблицы или коэффициенты (табл. 28), которые представляют собой частное от деления единицы на эквивалентный вес данного ингредиента. Путем умножения содержания данного иона в $мг/л$ на соответствующий коэффициент сразу получается содержание иона в $мг-экв/л$, а при содержании в $г/кг$ — в $г-экв/кг$.

Таблица 28

Коэффициенты для пересчета из ионной формы в эквивалентную

Ион	Коэффициент	Ион	Коэффициент	Ион	Коэффициент
Na'	0,04348	Fe	0,05373	Br'	0,01251
K	0,02557	Fe''	0,03582	J'	0,00788
NH_4'	0,05543	NO_3'	0,01613	$S_{1/4}''$	0,02082
Ca	0,0499	NO_2'	0,02174	CO_3''	0,03328
Mg	0,08224	Cl'	0,0282	HCO_3'	0,01638

При выражении ионов в эквивалентной форме, очевидно, число эквивалентов катионов в растворе должно равняться числу эквивалентов анионов. Если этого не наблюдается, то, очевидно, или при анализе не определены какие-либо ионы, или в анализе при количественном определении допущены погрешности. При анализе, включающем важнейшие ионы, первое обстоятельство для большинства природных вод мало вероятно. Гораздо чаще несходимость эквивалентов в анализе объясняется погрешностями, неизбежно возникающими при аналитическом процессе. Как бы хорошо ни был проведен анализ, но в каждом определении неизбежны погрешности, которые, суммируясь в итоге, могут дать значительный процент расхождения между суммой анионов и катионов. При хорошо выполненном анализе это расхождение находится в пределах до 10^1_0 , однако вполне допустим анализ

и при расхождении до 2—3%, особенно если минерализация воды невелика. При превышении погрешности свыше 5%, а при значительной минерализации свыше 30% анализ следует считать неточным. Процент погрешности определяется по формуле:

$$X = \frac{\Sigma_a - \Sigma_k}{\Sigma_a + \Sigma_k} \cdot 100,$$

где Σ_a — сумма анионов, а Σ_k — сумма катионов (мг-экв).

При анализе чрезвычайно трудоемким процессом является определение Na^+ и K^+ . Поэтому в большинстве случаев их содержание вычисляется по разности между Σ_a и Σ_k и выражается как сумма щелочных металлов. Естественно, что это определение является наименее точным, так как на него падает вся сумма погрешностей, накапливаемых при отдельных определениях. Для примера определения содержания $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ подобным путем приведем расчет по данным неполного анализа воды. Например, анализ воды р. Оки (9/IX 1940 г.) дал следующие результаты:

Ca^{++}	61,1 мг/л	HCO_3^-	219,6 мг/л
Mg^{++}	13,7 "	SO_4^{--}	46,5 "
		Cl^-	17,9 "

Переводя в мг-экв, имеем:

Ca^{++}	3,05 мг-экв	HCO_3^-	3,60 мг-экв
Mg^{++}	1,13 "	SO_4^{--}	0,97 "
		Cl^-	0,51 "
	<hr/> 4,18 мг-экв		<hr/> 5,08 мг-экв

Очевидно разность $\Sigma_a - \Sigma_k$, равная 0,90 мг-экв, соответствует содержанию $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Для вычисления мг Na^+ найденное количество мг-экв умножают на 23. Однако при этом не учитывается наличия в воде K^+ , имеющего эквивалентный вес 39,1. Поэтому правильнее для вычисления $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ умножить найденное содержание мг-экв $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ на эмпирический коэффициент, равный, по П. А. Кашинскому, для пресных вод 25 и для минерализованных 24. Следовательно, содержание $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ в данном случае будет $0,90 \cdot 25 = 22,5$ мг/л. Разумеется, полученный результат будет несколько неточен, и для получения более точных данных необходимо знать отдельно содержание Na^+ и K^+ . Если в воде присутствуют другие ионы в количестве не менее 0,01 мг-экв, то они должны учитываться в балансе ионов.

В случае, если при анализе оказывается, что $\Sigma_a < \Sigma_k$, то считается, что $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ нет, хотя, вероятно, их количество настолько мало, что не выходит за пределы погрешности данного анализа.

Для элиминирования величины минерализации при сравнении вод различного состава удобно пользоваться содержанием мг-экв, выраженных в процентах от общей суммы, т. е. так называемой % мг-экв формой. Пересчитывая вышеприведенный пример по формуле

$$\% \text{ мг-экв} = \frac{a}{\Sigma_a + \Sigma_k} \cdot 100,$$

где a — содержание каждого из ионов в мг-экв, получим анализ в % мг-экв форме:

Ca^{++}	30,0	HCO_3^-	35,5
Mg^{++}	11,1	SO_4^{--}	9,5
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	8,9	Cl^-	5,0
	<hr/> 50,0		<hr/> 50,0

Если в анализе, еще до вычисления $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, $\Sigma_k > \Sigma_a$ (в пределах допускаемого % расхождения), то при расчете Σ_a и Σ_k принимаются отдельно за 50%.

Процентная эквивалентная форма выражения результатов анализа позволяет делать сравнение химического состава вод самой различной концентрации и отмечать в них сходство в преобладании и соотношениях между отдельными ионами. Поэтому она служит удобным базисом для классификации природных вод.

Иногда при вычислении $\%$ *мг-экв* содержание Σ_a и Σ_k принимают отдельно за 100 $\%$, т. е. $\Sigma_a + \Sigma_k = 200\%$, что, однако, нарушает цельность всего ионного состава воды.

Эквивалентная форма применяется и для качеств воды, и щелочность (*Alk*), и жесткость воды удобно выражать в *мг-экв*. Кроме того, она может быть применена и для характеристики общей минерализации в виде суммы *мг-экв* всех ионов, однако эта величина мало применяется на практике, и минерализацию предпочитают выражать в *г/кг* или *мг/л*.

Форма выражения результатов химического анализа воды

Количественный результат химического определения того или иного иона будет зависеть от той формы, в которой выражен данный ингредиент. Например, при одном и том же содержании в воде нитратов они могут быть выражены как 6,2 *мг* $\text{NO}_3'/\text{л}$, 1,4 *мг* $\text{N}/\text{л}$, 5,4 *мг* $\text{N}_2\text{O}_5/\text{л}$ и, наконец, 8,5 *мг* $\text{NaNO}_3/\text{л}$. Аналогично и для других ионов, в зависимости от формы выражения, может быть несколько величин, характеризующих разными цифрами одно и то же содержание данного ингредиента.

Наиболее правильным приемом изображения содержания какого-либо ингредиента должна быть та форма, в которой он реально существует в растворе. Но представление о природе раствора в науке менялось, и соответственно этому менялась и форма выражения результатов анализа воды. Первоначальной формой выражения анализа являлась солевая форма, изображающая результат анализа в вид молекул солей, получаемых при комбинировании найденных при анализе металлов, с образующими кислотами неметаллами. Допускаемые при этом произвольные комбинации металлов с неметаллами часто, в зависимости от взглядов исследователя, давали для одного и того же анализа воды различный состав. Как пример можно привести железноводские минеральные источники, которые, как приводит Н. Н. Славянов, сначала называли щелочно-железистыми с преобладанием глауберовой соли и извести, потом щелочно-железистыми с преобладанием гипса и соды и, наконец, землисто-железистыми и углекисло-железистыми. Все это, в сочетании с применявшимися старыми мерами, создало большую путаницу в анализах воды, разбираться в которых было очень затруднительно, а подчас и невозможно. Естественно поэтому, что подобные соли назывались гипотетическими. Примером подобного способа выражения анализа воды может служить анализ Кумогорского источника (Кавказ) по данным А. Нелюбина (в гранях в аптекарском фунте):

Серной извести	1,50
Серной соды	3,50
Солянокислой соды	3,00
Сернокислой соды	1,00
Кремнистой земли	0,64
Экстрактивного вещества	0,36
Сероводородного газа	0,50 куб. дюйма

Для приведения в известную систему приемов составления солей из радикалов, по предложению Бунзена и Фрезениуса, стали комбинировать найденные по анализу радикалы, образованные металлами, с радикалами неметаллического характера (представленные в данном случае для ясности в ионной форме) по определенной схеме, замещая их по эквивалентам в следующей последовательности:

$\text{NO}_3', \text{Cl}', \text{SO}_4'', \text{HCO}_3', \text{CO}_3'', \text{OH}'$;

$\text{K}', \text{Na}', \text{Mg}'', \text{Ca}'', \text{Fe}', \text{Mn}'', \text{Me}', \text{H}'$.

Например, вышеприведенный анализ воды р. Оки может быть выражен в гипотетических солях путем связывания ионов в указанной последовательности следующим образом:

	мг-экв	мг/л
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. . .	3,05	247
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. .	0,55	40,2
MgSO_4	0,58	35,0
Na_2SO_4	0,39	27,7
NaCl	0,51	29,9

Обоснованием для подобной схемы замещения является меньшая растворимость получающихся „солей“ в правой части по сравнению с левой, а также „реакционная“ способность данных элементов, убывающая слева направо. В свое время подобная схема, несомненно, была известным прогрессом по сравнению с господствовавшим произволом в выборе комбинаций, однако при современных взглядах на природу растворов, изложенных выше, ясно, что это далеко не отвечает действительности. Не говоря уже о том, что ионы солей не только в растворе, но даже и в твердом состоянии находятся именно в виде ионов, если даже допустить, что ионы находятся частично в виде молекул, то можно с уверенностью сказать, что ионы не связывались бы только с определенного вида ионами по данной схеме, а один и тот же вид катионов, например Na, одновременно связывался бы со всеми другими ионами (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) в определенных, устанавливаемых равновесием отношениях.

Вместе с тем, представление о гипотетических солях удобно своей наглядностью, и оно до сих пор еще применяется для сильно минерализованных вод, как, например, для соляных озер. Оправданием этого до некоторой степени является неясность формы существования ионов при больших концентрациях растворов.

Одновременно с применением гипотетических солей весьма продолжительное время применялся и нередко применяется в настоящее время способ изображения найденных по анализу ингредиентов в виде окисей, как, например, Na_2O , CaO , SO_3 и т. д.; только галогены изображались в виде свободных элементов. Эта форма в гидрохимии была заимствована вместе с приемами весового анализа от существующего способа изображения анализа горных пород, при котором определяемые элементы, соответственно их предполагаемой форме присутствия в природе, выражались в виде окислов. Несмотря на явное несоответствие с действительным положением вещей, этот способ просуществовал до самого последнего времени, и сейчас еще в литературе можно найти анализы, выраженные в этой форме (рис. 61).

Пересчет из окисной формы в ионную легко осуществляется обычными в химии приемами. Например, если содержание SO_3 равно 40,0 мг/л, то, очевидно, SO_4^{2-} находится по следующему соотношению:

$$\begin{aligned} \text{SO}_3 &= \text{SO}_4^{2-} \\ 80 &= 96 \\ 40 &= X \\ X &= \frac{40 \cdot 96}{80} = 48 \text{ мг л;} \end{aligned}$$

или, если содержание N_2O_5 равно 1,6 мг/л, то содержание NO_3^- :

$$\begin{aligned} \text{N}_2\text{O}_5 &= 2\text{NO}_3^- \\ 108 &= 2 \cdot 62 \\ 1,6 &= X \\ X &= \frac{2 \cdot 62 \cdot 1,6}{108} = 1,84 \text{ мг NO}_3^-. \end{aligned}$$

Особенно сложны окисные формы в соединениях углекислоты, которые различаются следующим образом: связанная углекислота (CO_2 , содержащаяся в $\text{CO}_3^{''} + \frac{1}{2} \text{CO}_2$ в HCO_3'), полусвязанная ($\frac{1}{2} \text{CO}_2$ в HCO_3'), бикарбонатная (CO_2 в HCO_3'), монокарбонатная (CO_2 в $\text{CO}_3^{''}$) и свободная CO_2 . Именно отсюда появилось укоренившееся до сих пор название свободная CO_2 , в отличие от прочих форм углекислоты.

В настоящее время наиболее распространенной и общепринятой формой выражения результатов анализа является ионная форма.

Помимо ионной формы, в настоящее время применяется еще атомная форма, по которой содержание ингредиента выражается в виде основного атома, образующего данный ион. Например, NO_3' , NO_2' и NH_4' выражаются через N, соединения фосфора — через P, кремний — через Si. Эта форма применяется главным образом для встречающихся в малых количествах ингредиентов и удобна при изучении взаимного перехода ионов, как, например, при $\text{NH}_4' \rightarrow \text{NO}_2' \rightarrow \text{NO}_3'$.

Своеобразной формой выражения концентрации отдельных ингредиентов в природной воде являются предлагаемые В. И. Вернадским атомные проценты. При этой форме за 100% принимается сумма содержания всех компонентов, в том числе водорода и кислорода, входящих в состав молекулы воды, выраженных в атомной форме, т. е. в величинах, получающихся при делении весового количества на атомный вес каждого ингредиента. Этот способ выражения концентрации, при котором природная вода рассматривается как сложный минерал, удобен при геохимических обобщениях.

Классификация природных вод

Чрезвычайное качественное и количественное разнообразие химического состава природных вод, естественно, побуждало исследователей систематизировать и классифицировать их, и до настоящего времени было предложено немало классификаций химического состава вод. В зависимости от признаков, положенных в основу деления, классификации могут быть разбиты на пять групп.

Первая группа основана на характеристике воды по присутствующим в ней солям, выведенным по принципу Фрезениуса, как это указывалось выше. Подразделяют по преобладающему содержанию той или иной соли, по которой и называют воду, причем обычно по старой номенклатуре: воды содовые, глауберовой соли, известковые и т. п.

В значительной мере таковой является, например, весьма распространенная в свое время классификация минеральных вод, по которой они подразделяются на группы: 1) щелочные, 2) поваренной соли, 3) железистые, 4) мышьяковистые, 5) горькие, 6) сернистые и 7) известковые. Классификации вод, основанные на этой устарелой форме гипотетических солей, находят место и сейчас в бальнеологии.

Вторая группа классификаций разделяет воды по присутствию в них какого-либо специфического фактора, придающего воде характерные свойства, как, например, H_2S , Fe, Ra, Li, BO_2' , большое количество CO_2 и т. п. Название воды получают по специфическим ингредиентам: сероводородные, железистые, углекислые и т. д.

Третья группа классифицирует воды по величине минерализации. В этих делениях нет установившихся границ, а существуют весьма расплывчатые понятия. Так, акад. В. И. Вернадский подразделяет воды на „пресные“, „солёные“ и „рассо́лы“. Н. М. Книпович выделяет „пресные“, „солончатые“, „с морской солёностью“ и „с солёностью выше морской“. Область распространения пресных вод очень трудно установить, так как само понятие, основанное на физиологическом восприятии, весьма субъективно, и верхняя граница их, по мнению отдельных авторов, колеблется в пределах от 0,5 до 1,0 г/л общего количества минеральных веществ. Наиболее общепринятое понятие для пресных вод — это воды с минерализацией до 1,0 г/л. Граница между солончатыми водами и водами морской солёности обоснована Н. М. Книповичем, по мнению которого ею являются воды с соле-

ностью 24,695⁰/₀, т. е. той соленостью, при которой температура замерзания равняется температуре максимальной плотности воды. Эта граница разделяет величины минерализации воды, обуславливающие изменение важных особенностей гидрологического и гидрохимического режима водоема для вод, по составу сходных с морем. Границей между водами морской солености и водами с соленостью выше морской следует считать 47⁰/₀, т. е. ту соленость, которая максимально наблюдается в океане. Следовательно, обобщая и округляя пределы, имеем примерно следующие градации деления вод по их минерализации:

Пресные	до 1,0 г/л
Солоноватые	1 — 25 г/кг
Воды с соленостью морской	25 — 50
Воды соленые (с соленостью выше морской)	выше 50

Разделение природных вод по величине минерализации — важнейшей характеристике воды — является весьма простым и удобным. Для морских вод, где соотношение между ионами примерно одинаковое, этот критерий является главным и единственным. Для материковых же вод не меньшее значение, чем минерализация, имеет ионный состав.

г	1	8	15	22	29	36	43
Ca, Mg	2	9	16	23	30	37	44
Ca	3	10	17	24	31	38	45
Na, Ca	4	11	18	25	32	39	46
Na	5	12	19	26	33	40	47
Na, Ca, Mg	6	13	20	27	34	41	48
Na Mg	7	14	21	28	35	42	49
	SO ₄ , Cl, HCO ₃ '	SO ₄ , HCO ₃ '	SO ₄ , HCO ₃ '	SO ₄ , Cl, HCO ₃ '	SO ₄ , Cl, HCO ₃ '	SO ₄ , Cl, HCO ₃ '	SO ₄ , Cl, HCO ₃ '

Рис. 13 Классификационная система природных вод проф С А Шукарева.

Четвертая группа классификаций разделяет природные воды по преобладанию одного или нескольких компонентов. Этот классификационный признак является чрезвычайно простым, и обычно название водам дают на основе именно этого признака, например: хлоридно-натровые, карбонатно-сульфатно-кальциевые, сульфатно-щелочные воды.

В относящейся к этой группе классификации С. А. Шукарева в основу положено деление вод на классы по содержанию ионов, присутствующих в воде

в количестве более 12,5⁰/₀ мг-экв. В естественных условиях в таких количествах встречаются преимущественно 6 главных ионов: Na⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Cl⁻, SO₄⁼⁼, HCO₃['], комбинируя которые в различных сочетаниях можно получить 49 классов вод (рис. 13).

Другой классификацией вод этой группы является классификация Г. А. Максимова, который выделяет природные воды в гидрохимические фации, т. е. участки водоема с преобладающим содержанием определенных компонентов (молекул, ионов или коллоидов) — первых трех по величине содержания. Для рек выделяется 38 фаций, для озер — 43. Фации объединяются в группы фаций (формации) по первому преобладающему компоненту. Так, для озер и морей выделяются 5 основных формаций: кремневая, гидрокарбонатная, сульфатная, натриевая, хлоридная; для рек — 4 (те же, но без натриевой).

К этой же группе относится весьма распространенная классификация минеральных вод Александра, по которой воды делятся на шесть классов. Первые три класса (гидрокарбонатный, хлоридный, сульфатный) выделяются при содержании данного иона более 25⁰/₀ мг-экв (от суммы анионов) при содержании других анионов меньше 25⁰/₀. Четвертый класс является комбинированным; к нему относятся воды при превышении 25⁰/₀ двумя или тремя анионами. Каждый из этих четырех классов разделяется по катионам, в зависимости от преобладания одного из следующих катионов: Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺. Пятый класс включает воды одного из предыдущих классов, но содержащих какие-либо специфические ингредиенты (Fe, As, Li и др.), и шестой класс объединяет воды, содержащие специфические газы (CO₂, H₂S) и радиоактивные вещества.

Пятая группа классификаций основана на соотношениях между ионами. Наибольшей известностью из подобных классификаций пользуется классификация Пальмера, в основу которой положено деление на классы по соотношению $Мг-экв Na^+ + K^+(a)$ и $Cl^- + SO_4^{2-} + NO_3^-(d)$. Все воды, по Пальмеру, делятся на пять классов, согласно следующим соотношениям: для класса I $d < a$, для класса II $d = a$, для класса III $a < d < a + b$, для класса IV $d = a + b$ и для класса V с кислыми водами $d > a + b$, где b — $Мг-экв Ca^{2+} + Mg^{2+}$. Сочетая ионы по принципу Фрезениуса, Пальмер вычисляет содержание гипотетических солей в ‰ $Мг-экв$, которые объединяет в шесть групп, называемых качествами воды: 1-я солёность (соли $Na^+ + K^+$ и сильных кислот), 2-я солёность (соли Ca^{2+} и Mg^{2+} и сильных кислот), 3-я солёность (соли Fe и сильных кислот); 1-я щелочность (соли Na^+ и K^+ и слабых кислот), 2-я щелочность (соли Ca и Mg и сильных кислот) и 3-я щелочность (Fe и H в сочетании со слабыми кислотами). Например, вышеприведенная вода р. Оки (стр. 68) будет характеризоваться, по Пальмеру, следующими качествами:

1-я солёность	17,60‰	1-я щелочность	0
2-я солёность	11,50‰	2-я щелочность	70,90‰
3-я солёность	0	3-я щелочность	0

Применение системы Пальмера позволяет сравнивать между собой различные по составу воды и устанавливать сходство между ними независимо от величины их минерализации. Классификация Пальмера поэтому получила широкое распространение, особенно среди гидрогеологов. Вместе с тем, она имеет ряд существенных недостатков, а именно: 1) второй класс является мало реальным, легко исчезающим из-за возможных при анализе погрешностей, 2) в четвертом классе не содержится HCO_3^- и CO_3^{2-} , в то время как в морских водах, которые относятся к этому классу, эти два иона не только присутствуют, но имеют большое гидрохимическое значение (стр. 163); 3) в классификации используется представление о гипотетических солях, понятие явно устаревшее, а вычисление качеств воды весьма сложное, 4) в ней отсутствует связь с абсолютным содержанием ионов, вследствие чего к одному и тому же классу могут принадлежать воды с совершенно различным составом ионов и величиной минерализации.

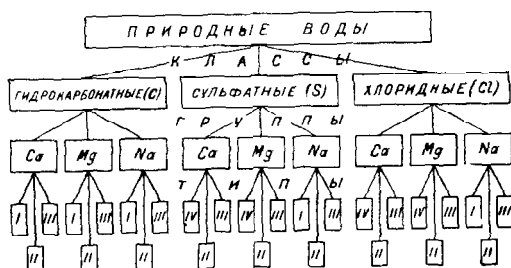


Рис. 14. Схема классификации природных вод по преобладающему аниону и катиону и соотношению между главнейшими ионами.

Автором была предложена классификация природных вод (с минерализацией до 50 г/кг), сочетающая принцип деления по преобладающим ионам и по соотношению между ними. За основу взято 6 главнейших ионов, содержание которых выражено в $Мг-экв$. Все природные воды делятся по преобладающему аниону на три больших класса: класс гидрокарбонатных (и карбонатных) вод ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$), класс сульфатных вод (SO_4^{2-}) и класс хлоридных вод (Cl^-) (рис. 14).

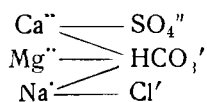
Выделенные три класса уже сразу дают в общих чертах гидрохимический облик воды. К гидрокарбонатным водам относится большая часть мало минерализованных вод. Это — типичные материковые воды, включающие почти все реки, пресные озера и значительную часть подземных вод. Сюда же входят и некоторые озера с повышенной минерализацией, содержащие CO_3^{2-} . В противоположность гидрокарбонатному классу, к классу хлоридных вод относятся прежде всего воды морского происхождения: воды океана, морей, лиманов, реликтовых озёр; кроме того, воды множества материковых озёр и подземные воды солончаковых районов, пустынь и полупустынь. Эти воды обычно имеют большую минерализацию. Воды сульфатного класса по распространению и величине минерализации являются промежуточными между карбонатным и хлоридным классами. Генетически они связаны

с осадочными морскими породами. Эти воды представлены озерами и реками с повышенной минерализацией.

Это разделение природных вод на классы уточняется дальнейшим делением каждого класса на три группы по преобладающему катиону: Ca^{++} , Mg^{++} или $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. В свою очередь, каждая группа подразделяется на три типа вод, определяемых соотношением между ионами.

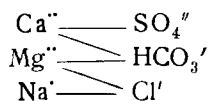
Первый тип характеризуется соотношением: $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. Воды этого типа образуются при растворении продуктов выветривания изверженных основных пород, содержащих значительные количества Na и K, в результате чего в воде появляются ионы Na^+ и HCO_3' . Могут они образоваться в некоторых случаях и при обменной адсорбции Ca^{++} на Na^+ в поглощающем комплексе породы (например, глаукониты, щелочные глины). Воды первого типа чаще всего мало минерализованы, но питаемые этими водами озера без стока накапливают HCO_3' в очень больших количествах. В техническом отношении воды этого типа при малой минерализации очень удобны, так как имеют незначительную жесткость.

Второй тип характеризуется соотношением: $\text{HCO}_3' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3 + \text{SO}_4''$. Генетическая схема этого типа, определяющая источники ионов растворившейся в воде соли, будет:



Генетически воды этого типа связаны с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород, являясь смешанными, иногда метаморфизованными водами. К этому типу относится большинство рек, озер и подземных вод малой и умеренной минерализации. В практическом отношении эти воды менее подходящие, чем воды первого типа, так как обладают постоянной жесткостью.

Третий тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3' + \text{SO}_4'' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. Происхождение ионов в этом случае выразится схемой:



Генетически воды этого типа являются смешанными и метаморфизованными, часто связанными с морскими либо сильно минерализованными водами, и обычно обладают повышенной или большой минерализацией. К этому типу принадлежат воды океана, морей, лиманов, реликтовых водоемов и многие сильно минерализованные воды. В техническом отношении этот тип еще менее удобен, чем второй, так как, помимо постоянной жесткости, воды этого типа при кипячении будут оказывать коррозирующее действие на металл в результате гидролиза хлористого магния.

Четвертый тип характеризуется простым соотношением $\text{HCO}_3' = 0$, т. е. воды этого типа кислые. В класс карбонатных вод поэтому этот тип не входит, а его воды находятся в сульфатном и хлоридном классах, в группах Ca и Mg, где нет первого типа.

Полученные 27 видов природной воды уже довольно четко обрисовывают характер воды, ее генезис и свойства. Номенклатура в этой классификации производится от химических названий главнейших ионов, например вода р. Оки, анализ которой приводился выше, характеризуется как вода гидрокарбонатно-кальциевая, второго типа.

Приемы наглядного изображения химического анализа воды

При сопоставлении различных по составу вод удобно пользоваться приемами, наглядно выявляющими химические свойства и особенности состава данной воды. К таким приемам можно отнести: характеристические соотношения и формулы, графические

способы изображения анализа воды и графические способы изображения пространственного изменения состава воды.

Характеристические соотношения применяются в весьма различных вариациях и служат для характеристики относительного содержания или определенных свойств одного или нескольких ионов. Таковыми является отношение содержания иона к величине общей минерализации, как, например, $\frac{Cl'}{\Sigma_m}$ или $\frac{Alk}{\Sigma_m}$, которые имеют широкое распространение в гидрохимии моря (стр. 162 и 163). Соотношения могут быть и между группами ионов; например, для характеристики вод нефтяных месторождений применяются соотношения $\frac{SO_4^{''}}{Cl' + SO_4^{''}}$, $\frac{Cl'}{SO_4^{''} + CO_3^{''}}$ и др. Могут применяться соотношения и между отдельными ионами. Таковыми весьма интересными отношениями является коэффициент $\frac{[Na^+]}{[Cl^-]}$, указывающий на наличие метаморфизации воды, потому что при величине $\frac{[Na^+]}{[Cl^-]} < 1$, очевидно, часть Na^+ , а именно $[Cl^-] - [Na^+]$, заменена при обменной адсорбции, так как присутствие солей $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в породах мало вероятно. Показателен и коэффициент $\frac{[Ca^{++}]}{[Mg^{++}]}$, обычно уменьшающийся с увеличением минерализации воды.

Широко применяются характеристические коэффициенты при изучении соленых вод, где они являются критерием классификации (стр. 131). Следует с осторожностью относиться к коэффициентам, выводимым на основе применения гипотетических солей, как построенных на условных допущениях.

Иногда вместо коэффициентов применяются соотношения между ионами. Так, например, сделано в классификации Пальмера, в которой каждый класс характеризуется определенным допускаемым преобладанием одних ионов над другими. Этот подход применен и в ряде других классификаций, использующих соотношения между ионами.

Для характеристики химического состава воды в целом концентрируют его основные свойства в одной формуле или индексе. Такова, например, международная „концентрационная“ формула, в которой величина преобладающего иона (в мг л) делится на 100 и частное выносится за скобки, величины же всех остальных ионов помещаются в скобках в процентах по отношению к главному иону. Состав морской воды, например, выразился по этой формуле следующим образом:

$$CR = 193 \quad (Cl = 100; Na = 55,5; SO_4^{''} = 13,9; Mg = 6,8; Ca = 2,2; K = 2,0) = 35,0.$$

Среди бальнеологов широко распространена формула Курлова, применяемая для минеральных вод. В этой формуле в числителе дроби пишутся анионы, а в знаменателе катионы, присутствующие в количестве большем $5^{0/0}$ мг-экв. Внизу к символу иона приписывается содержание его в $^{0/0}$ мг-экв. Впереди дроби сокращенно ставится величина минерализации (M) в г/кг и недиссоциированные части или газы, если они придают воде специфические свойства (CO_2 , H_2S , радиоактивность), а сзади — температура и дебит. Например, состав воды Александрово-Ермоловского источника в Пятигорске изобразится по формуле Курлова в следующем виде:

$$[CO_{1,0}^2, H_2S_{0,01}] M_5 \frac{r_{Cl_{20}} r_{HCO_{13}^3} r_{SO_{11}^4}}{r_{Na_{30}} r_{Ca_{15}}} t_{46}^\circ D 5660.$$

Автором в дополнение к вышеприведенной его классификации предложены краткие индексы, характеризующие класс воды, группу, тип и важнейшие количественные показатели: минерализацию воды в г/кг и общую жесткость (т. е. $Ca^{++} + Mg^{++}$) в мг-экв. Класс обозначается символом соответствующего названия аниона (C, S, Cl), а группа — своим химическим символом, который пишется в виде степени к сим-

Из многочисленных графических способов, предложенных для изображения химического состава природной воды, очень широкое распространение получил способ Роджерса, который является дополнением к изложенной выше классификации Пальмера. По Роджерсу, анализ воды изображается в виде двух горизонтальных столбов, на одном из которых нанесены % $Mg-экв$ анионов, а на другом % $Mg-экв$ катионов в порядке последовательности, предложенной Фрезениусом. Вышеприведенный анализ воды р. Оки изобразится следующим образом (рис. 15). Соединение линий, ограничающих величины содержания ионов, дает между столбами качество воды по Пальмеру.

родных условиях источниками появления этих ионов в воде.

76

только в средней части графика молекулы солей могут быть построены несколько различно. Сравнивая построение молекул солей по этому принципу (рис. 16) и по Фрезениусу—Роджерсу (рис. 15), мы видим, что в первом случае происхождение ионного состава воды соответствует реально встречающимся солям, в то время как во втором случае соли $MgSO_4$ и Na_2SO_4 очень редко встречаются в осадочных породах, и обычно их появление приходится объяснять обменной адсорбцией. Разумеется, построение генетической схемы не исключает также наличия процесса обменной адсорбции в формировании ионного состава воды. Следует еще раз подчеркнуть, что приведенное представление о связывании ионов в молекулы солей ни в коем случае не является отображением существующего в данный момент состояния в воде, а представляет лишь генетическую схему.

Удобным способом выяснения сходства химического состава разных вод является применение графика-квадрата Н. И. Толстихина (рис. 17). Стороны этого квадрата разделены на 50 частей соответственно 50‰ мг-экв, причем на верхней нанесено содержание $Na^+ + K^+$, на нижней— $Ca^{++} + Mg^{++}$, а на боковых сторонах—содержание $HCO_3' + CO_3''$ и $SO_4'' + Cl'$. Величины содержания каждой из пары катионов и анионов меняются на противоположных сторонах в обратных направлениях, поэтому для нанесения на квадрат состава какой-либо воды достаточно знать в качестве абсциссы ‰ содержания мг-экв $Ca^{++} + Mg^{++}$ или $Na^+ + K^+$ и в качестве ординаты содержание ‰ мг-экв одной из групп анионов. Сходные по составу, а часто и по генезису воды располагаются при нанесении на данный квадрат близко друг к другу, образуя естественные группировки. Некоторым неудобством этого способа является объединение в группы Ca^{++} с Mg^{++} и SO_4'' с Cl' .

Н. И. Толстихиным предложен и другой график для нумерации природных вод, построение которого ясно из рис. 18. Здесь содержание мг-экв анионов и катионов принято отдельно за 100‰. Очевидно, что наиболее минерализованными водами будут имеющие большие номера (98, 99, 100, 88, 89).

Для газов Н. И. Толстихиным предложен график-треугольник (рис. 19), стороны которого разделены на 100 частей, применение которого сходно с графиком-квадратом.

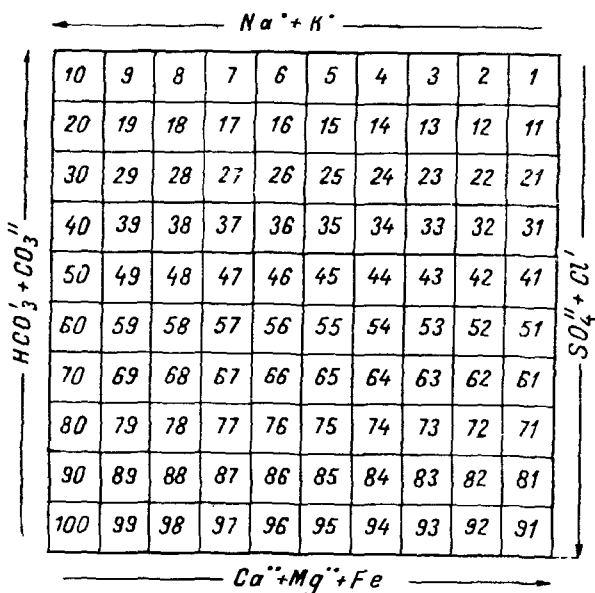


Рис. 18. График-квадрат для нумерации природных вод по их химическому составу (по Н. И. Толстихину).

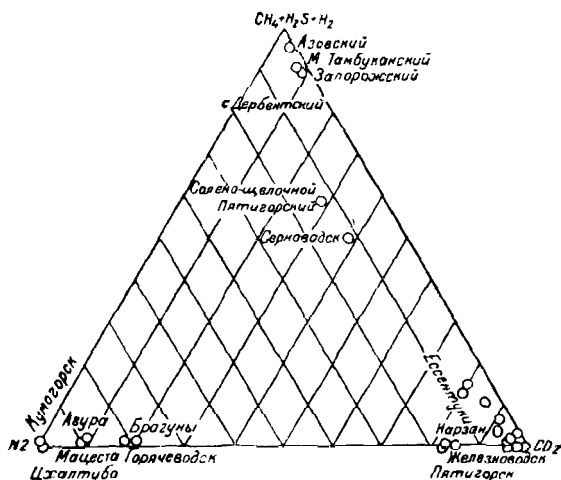


Рис. 19. График-треугольник с нанесенными данными о газовом составе кавказских минеральных вод (по Н. И. Толстихину).

Как видно здесь, встречающиеся в природных водах газы подразделяются на три группы: кислородную (O_2 , CO_2), водородную (H_2 , H_2S , CH_4), азотную (N_2 и благородные газы). Любая вода этих групп может быть нанесена на этот график, наглядно выявляя сходные по газовому составу воды различных объектов.

Особенно широко применяются графики, аналогичные описанным, при изучении солевых равновесий в соляных озерах (стр. 129).

Для наглядного изображения изменения состава воды в водоеме применяются обычные графики системы координат, из которых наиболее распространенными являются изображающие изменение: 1) состава с глубиной (рис. 37 и др.), 2) состава во времени (рис. 22 и др.) и 3) состава по глубинам во времени (рис. 40 и др.). Для изображения пространственного распределения вод различного химического состава по территории какого-либо района служат гидрохимические карты, на которых с помощью изолиний или оконтуривания районов со сходными по составу водами наглядно видны химические особенности вод часто обширных районов (рис. 34).

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Помимо паров, в атмосфере всегда присутствует находящаяся в высокодисперсном состоянии капельножидкая вода, образующаяся преимущественно при конденсации паров. Несмотря на, казалось бы, полную изолированность атмосферной воды от земли, эта вода имеет свой химический состав, часто довольно разнообразный в качественном и количественном отношении.

Наиболее постоянными компонентами химического состава атмосферной воды являются газы (O_2 , CO_2 , N_2 , благородные газы), источником появления которых является атмосфера. Содержание их в воде благодаря хорошей аэрации близко к насыщению при данных физических условиях (t° и P).

Присутствие газов до некоторой степени определяет уже и появление в атмосферной воде некоторых ионов. Как уже указывалось выше (стр. 40), растворенная в воде двуокись углерода при гидратации и диссоциации дает ионы H^+ и HCO_3^- , причем количество H^+ при этом достигает величины $2 \cdot 10^{-6}$, что соответствует значению $pH = 5,7$. Равновесное содержание HCO_3^- будет: $2 \cdot 10^{-6} \cdot 61 = 0,12 \text{ мг } HCO_3^- \text{ л.}$

Значительно большие количества ионов могут появиться в атмосферной воде в результате других причин, из которых важнейшими являются следующие.

1) Принос солей с водяными брызгами, подхватываемыми ветром с поверхности водоемов. Наиболее высокодисперсные частицы воды благодаря конвекционным токам могут подняться на значительную высоту и затем быть перенесенными воздушными течениями на большие расстояния в глубь материка. Вероятно, что при этом вода частиц испаряется, и в воздухе остаются мельчайшие взвеси концентрированных растворов или даже сухих солей.

2) Эоловый принос сухих, легко растворимых солей. Известно, что эоловая эрозия является одним из существенных факторов изменения земной поверхности, и в атмосфере всегда находится в значительном количестве минеральная пыль, поднимаемая ветром с поверхности и переносимая часто на значительные расстояния. В состав этой высокодисперсной взвеси входят и легко растворимые соли, покрывающие поверхность коры выветривания и особенно сухих солончаковых почв. Растворение этих солей в атмосферной влаге создает ее минерализацию.

3) Продукты вулканических извержений, выбрасываемые в атмосферу и содержащие значительные количества легко растворимых веществ. Так, например, по Квензелю, вулканический пепел Везувия содержит до $1,45\%$ растворимых солей, в которых содержится: $Cl^- 0,18\%$, $SO_3^{2-} 0,66\%$ и $NH_3 0,01\%$.

4) Промышленные загрязнения воздуха, получающиеся главным образом от сжигания угля (SO_2 , окислы азота) и химических производств.

5) Атмосферные разряды, при которых происходит окисление атмосферного азота в его окислы.

Сведений о химическом составе воды, находящейся во взвешенном состоянии в атмосфере, в литературе не имеется, так как это определение связано с большими техническими трудностями, хотя для научных целей оно представляет несомненный интерес при выяснении генезиса воздушных масс. Обычно же изучают химический состав воды атмосферных осадков. Минерализация последних будет всегда отличаться от атмосферной воды, так как, с одной стороны, происходит разбавление атмосферной воды дождевой водой, с другой,—при падении дождевые капли собирают из воздуха и увлекают с собой взвешенные частицы растворимых солей самого различного происхождения. По подсчетам С. В. Доброклонского и П. Б. Вавилова, капля дождя в 50 мг, падая с высоты в 1 км, „омывает“ 16,3 л воздуха. Учитывая большую поверхность падающих капель, можно подсчитать, что 1 л дождевой воды при своем падении омывает $3,26 \cdot 10^5$ л воздуха. Поэтому состав атмосферных осадков зависит не только от состава атмосферной воды, но и от количества сухих примесей в воздухе и величины выпадающих осадков, а также и от условий, сопутствующих выпадению осадков (высоты дождевых облаков, направления ветра, предшествовавшей погоды, температуры воздуха и характера осадков — дождь или снег).

Содержание ионов в атмосферных осадках обычно очень мало и только в отдельных случаях достигает значительной величины. Однако суммарный эффект их присутствия на протяжении времени оказывает влияние на состав вод земной поверхности. Так, Ф. Кларк считает, что количество солей, поступающих на земную поверхность с атмосферными осадками, составляет ежегодно 2—20 т на 1 км².

Наибольшее содержание солей в атмосферных осадках наблюдается преимущественно в приморских и засушливых районах. Брук наблюдал при сильном западном ветре в 70 км от берега в Англии появление на стеклах налета солей около 0,1 г на 1 м² поверхности. Вильсон определил в Англии, при тех же условиях, на расстоянии 80 км от берега до 186 мг Cl'/л, что соответствует выпадению 9 кг Cl'/га. В северной Голландии де Брюйн во время шторма отметил содержание Cl' в осадках до 300 мг/л.

Однако вынос ветром столь значительных количеств солей происходит только при сильных ветрах. При нормальных условиях вынос морских солей ограничивается сравнительно небольшой береговой зоной. По наблюдениям С. В. Доброклонского и П. Б. Вавилова, крупные частицы морской воды оседают в пределах 200—250 м от берега, и дальше содержание солей становится в осадках более или менее постоянным. Среднее годовое содержание Cl' в атмосферных осадках в 30 км от Лондона составляет 2,01 мг/л, что соответствует поступлению в почву 16,2 кг/га. В Чичестер это количество повышается до 3,25 мг/л, т. е. 27,5 кг/га почвы.

Тщательно проведенная в 1910 году Я. Витынем работа показывает, что примерно такие же величины Cl' содержатся в атмосферных водах, выпадающих на Европейскую часть СССР (табл. 29), причем в распределении Cl' по территории СССР не наблюдается особо резких отклонений, и содержание его более или менее равномерно на всей площади. Этого нельзя сказать про содержание SO₄^{''}, количество которого в сильнейшей мере зависит от близости больших городов и промышленных центров, являющихся важнейшими поставщиками SO₃ для воздуха. Это подтверждается и тем, что наибольшее содержание SO₄^{''} наблюдается вблизи больших городов в зимние месяцы, что можно поставить в связь с усиленным отоплением каменным углем (табл. 30). В годичных изменениях можно отметить, что наибольшее содержание Cl' вблизи Ленинграда наблюдалось весной и осенью, когда доминируют ветры с моря.

Значительно большие количества Cl' и SO₄^{''} наблюдались в атмосферных осадках в районах, богатых солончаковыми почвами. Так, по данным Н. И. Усова для района нижнего Поволжья, в 1936 и 1937 гг. по ряду станций (Баскунчак, Эльтон, Александровск-Гай, Новоузенск) в среднем за год выпадает на почву до 475 кг солей на га (табл. 31).

Содержание Cl' и SO_3 в атмосферных осадках по территории СССР в среднем за год (по Я. Витыню)

Пункт	Дата	Осадки		Cl'		SO_3	
		число дней	мм	мг/л	кг/га	мг/л	кг/га
Ленинград, Лесной институт	IV 1909— III 1910	225	645,5	3,56	22,99	12,21	78,81
Охтенское лесничество	20/V 1909— 1/V 1910	209	669,1	2,36	15,79	11,87	79,38
Павловск, Обсерватория	21/III 1909— 28/III 1910	229	521,5	1,57	8,22	3,52	18,35
Луга, ст. Запольск	11/V 1909— 1/IV 1910	—	486,0	3,01	14,62	2,22	10,81
Смоленская обл., Энгельгардская оп. ст.	15/IV 1909— 1/IV 1910	255	660,0	3,06	20,31	1,00	6,62
Мариуполь, оп. лесничество	1/V 1909— 1/V 1910	93	339,2	3,77	12,77	16,26	55,18
Тульская обл., Шатиловская оп. ст.	1/IV 1909— 1/IV 1910	141	476,4	1,83	8,71	1,92	9,17
Самарская обл., Боровская оп. ст.	19/IV 1909— 1/IV 1910	124	541,2	1,95	10,55	1,06	5,75

Таблица 30

Содержание Cl' и SO_3 в атмосферных осадках в различное время года в 1909—1910 гг. (по Я. Витыню)

Ленинград, Лесной институт			Тульская обл., Шатиловская оп. ст.		
Время сбора осадков	Cl' , мг/л	SO_3 , мг/л	Время сбора	Cl' , мг/л	SO_3 , мг/л
20/II—9/III	2,10	—	IV	2,80	1,03
29/III—27/IV	3,22	16,06	V	0,70	2,33
28/IV—14/V	15,68	30,60	VI	0,40	1,03
14/V—20/VI	3,43	13,55	VII	0,70	1,30
20/VI—13/VII	2,17	4,74	VIII	1,10	4,33
14/VII—17/VII	1,40	6,38	IX	5,50	5,07
18/VII—10/VIII	1,05	3,26	X	3,60	3,64
10/VIII—11/IX	0,98	1,72	XI	0,96	2,20
12/VIII—9/IX	2,70	8,16	XII	5,80	6,38
10/IX—5/X	2,94	6,96	I (1910)	20,10	7,34
6/X—31/X	2,80	14,03	II	9,00	7,72
XI	2,60	17,32	III	2,90	6,93
XII	1,54	10,60			
I (1910)	2,52	12,20			
II	3,04	32,92			
III	19,32	25,44			
IV	4,70	19,26			
V	2,90	9,04			

Характерно, что преобладающей составной частью атмосферных осадков в данном случае является HCO_3' , а не Cl' и SO_4'' . В отдельных случаях содержание Cl' доходило до 500—600 мг/л (ст. Баскунчак).

Примерно такие же величины обнаружил Имасаки вблизи Токио (Нишигахара) в период с 1913 по 1922 г. По его данным, на 1 га с атмосферными осадками ежегодно поступает в почву $\text{SO}_4^{''}$ 130 кг, Cl' —30 кг и соединений азота—17 кг. Столь значительные количества поступающих солей он объясняет близостью к промышленным центрам.

Таблица 31

Примерные данные о составе солей, ежегодно поступающих в Нижнее Поволжье с атмосферными осадками (по Н. И. Усову)

Содержание солей	HCO_3'	$\text{Ca}^{''}$	$\text{Mg}^{''}$	$\text{K}'+\text{Na}'$	Cl'	$\text{SO}_4^{''}$	Сумма
мг/л	61	25,5	3,9	35	36,5	44	205,9
кг/га в год	141	58,6	9	80,5	85	101	475,1

Большое значение для растительности имеет поступление в почву с атмосферными осадками соединений азота. Их источниками являются как промышленные газы, так и, главным образом, продукты окисления атмосферного азота. Судя по наблюдениям Н. Фейльцена и И. Люгнера (1909), на станции Флюхульт (Швеция) их содержание в течение года колеблется в пределах нескольких десятых мг/л ($0,13—0,26$ мг N_2O_5 и $0,26—0,74$ мг $\text{NH}_3/\text{л}$). По Ф. Шуту (1910), анализы 46 образцов дождевой воды и 32 образцов снега показали содержание общего азота $0,65$ мг/л для дождевой воды и $0,39$ мг/л для снега, соответственно органического азота $0,11$ и $0,04$ мг/л, азота нитратов и нитритов $0,14$ и $0,13$ мг/л и аммиачного азота $0,40$ и $0,22$ мг/л.

Химический состав атмосферных осадков пока мало изучен, и в будущем несомненно удастся выявить ряд интересных зависимостей и сделать более широкие обобщения.

ГЛАВА V

ГИДРОХИМИЯ РЕК

Состав воды рек

Химический состав воды рек всецело определяется особенностями этого вида водного объекта. Для реки характерна прежде всего текучесть, и связанная с этим быстрая смена воды определяет непродолжительность воздействия ее на породы. Питание реки происходит главным образом за счет атмосферных осадков, и поэтому химический состав воды находится в сильнейшей зависимости от гидрометеорологических условий; наконец, воды рек при своем формировании соприкасаются преимущественно с породами и почвами на поверхности земли, которые в большинстве случаев хорошо перемыты и содержат мало растворимых солей. Все это является причиной того, что воды рек по сравнению с другими водными объектами мало минерализованы, и реки с соленой водой являются большой редкостью.

По величине минерализации воды, реки можно подразделить на следующие четыре ступени:

- 1-я ступень — с водой малой минерализации (до 200 мг/л);
- 2-я ступень — с водой средней минерализации ($200—500$ мг/л);
- 3-я ступень — с водой повышенной минерализации ($500—1000$ мг/л);
- 4-я ступень — с высоко минерализованной водой (свыше 1000 мг/л);

Большинство рек земного шара (табл. 32) имеют малую и среднюю величину минерализации воды, и лишь редкие реки обладают водой с высокой минерали-

Химический состав воды некоторых рек мира

Река и пункт	мг/л							0/10 мг-экв					
	НCO ₃	SO ₄ ^{''}	Cl [']	Ca ^{''}	Mg ^{''}	K ⁺ Na ⁺	сумма мин- еральных веществ	НCO ₃	SO ₄ ^{''}	Cl [']	Ca ^{''}	Mg ^{''}	K ⁺ Na ⁺
Амазонка (Обидос)	18,1	0,8	2,6	5,4	0,5	3,3	30,3	27,9	15,4	6,7	26,0	3,3	20,1
Парана (устье)	33,9	9,8	15,6	7,0	2,7	18,6	90,6	23,4	8,4	18,3	14,5	9,1	26,3
Рио-Негро (Мерседес)	105	16,2	5,9	23,5	2,6	13,5	166,7	38,9	7,5	3,6	26,5	4,7	18,8
Колорадо (Аустин)	108,4	199,0	153,5	105,8	9,5	102,7	684,9	8,5	19,9	21,6	24,7	3,7	21,6
Миссисипи (Новый Орлеан)	118,0	25,6	10,3	34,1	8,8	13,8	210,6	35,5	9,6	5,3	31,0	13,2	5,4
Миссури (устье)	180,3	117,2	13,5	52,6	18,2	38,0	419,8	25,6	21,1	3,3	22,7	13,0	14,4
Св. Лаврентия (Монреаль)	133,7	16,6	3,6	30,6	9,5	7,2	200,2	41,5	6,5	1,9	29,4	15,0	5,7
Рио-Гранде (Лагеро)	185,5	38,0	171,3	108,6	24,0	123,5	650,9	11,8	19,3	18,8	21,0	7,7	21,3
Колорадо	186,6	40,1	56,3	49,6	16,5	42,0	391,1	27,9	7,6	14,5	20,7	12,4	14,9
Колумбия (Каскад-локс)	67,9	12,5	2,6	16,5	4,1	9,3	112,9	38,6	9,0	2,9	28,3	11,7	9,5
Юкон (Игл)	91,9	10,5	0,4	21,8	4,6	6,0	135,2	43,6	6,1	0,3	31,5	9,8	8,7
Темза (Барис)	214,0	39,1	12,2	75,9	4,8	12,3	358,3	37,6	8,6	3,6	40,1	4,2	5,9
Майн	118,6	22,7	7,0	33,9	8,1	5,8	196,1	37,0	9,0	3,0	32,4	12,8	4,8
Рейн (Кельн)	181,4	24,6	8,0	50,3	11,7	5,2	281,2	40,1	6,9	3,0	34,0	13,0	3,0
Эльба (Тешин)	107,9	22,0	8,7	31,0	5,4	13,7	188,7	35,9	9,5	4,9	31,2	9,1	9,4
Дунай (Нааль)	236	15,4	2,6	58,2	13,5	5,3	331,0	45,5	3,8	0,8	34,2	13,4	2,8
Везер (Бекум)	126	77,8	49,2	5,2	8,7	34,2	301	20,4	16,0	13,6	25,5	7,1	17,4
Кларэльф (Швеция)	20,0	1,9	0,6	3,0	0,1	3,1	28,7	42,3	5,1	2,0	19,1	1,0	29,5
Махануди (ю.-в. Индия)	47,3	0,9	1,8	13,6	4,0	5,7	73,3	46,2	1,0	2,8	26,8	13,2	10,0
Серайо (Ява)	63,5	18,0	7,0	14,3	4,2	15,3	122,3	32,6	11,2	6,0	22,2	10,9	17,1
Мераво (Ява)	63,9	18,0	6,0	15,7	3,6	9,4	116,6	33,1	11,8	5,1	24,8	9,52	15,7
Нил (Каир)	84,6	46,7	3,4	15,8	8,8	11,8	119,1	28,4	19,4	1,8	16,2	14,7	19,5

зацией. В пределах первой степени можно еще различать реки с водой очень малой минерализации (до 100 мг/л).

Для величины минерализации воды рек из разобранных факторов особенно существенное значение имеют атмосферные осадки. Учитывая испаряемость и инфильтрацию в почву, степень влияния атмосферных осадков характеризуется величиной стока. Последний далеко не одинаков в различных частях земного шара, и соответственно этому химический состав воды рек носит следы подобной неоднородности.

Реки засушливых районов, например Средней Азии, отличаются повышенной минерализацией воды. Наоборот, реки тропических широт, где выпадает наибольшее количество осадков и сток имеет максимальные величины, обладают наименьшей минерализацией воды. Реки экваториальной Америки — Амазонка, Парана и др. — имеют воду, по составу близкую к дистиллированной. Такие же мало минерализованные воды имеют тропические реки: Махануди (ю.-в. Индия), Серайо (Ява) и другие (табл. 32). Обилие влаги создало здесь хорошо промытые, бедные солями грунты и кислые почвы, и выпадающие осадки стекают в реки, почти не обогащаясь солями.

Малая минерализация воды рек наблюдается и в ряде других мест земного шара, где в силу особых климатических условий выпадают большие количества осадков. Это видно на примере рек США, где восточная часть страны имеет значительно большую влажность климата (годовой сток составляет 10—60 см слоя), чем западная (5—20 см). Соответственно минерализация воды рек восточной части США значительно уступает рекам западной, что хорошо видно по следующим величинам сухого остатка (мг/л):

Реки восточной половины США

Гудзон	108
Делавер	70
Сусквегана	112
Шенандоа	140
Потомак	130
Джемс	80
Раонек	79
Алабама	82

Реки западной половины США

Миссури	346
Канзас	403
Арканзас (верховья)	1 510
Арканзас (низовья)	630
Рэд	561
Колорадо	321
Рино-Гранде	399
Миннезота	460

То же самое, как это будет видно из нижеизложенного, наблюдается и в отношении рек на территории СССР.

Таким образом, климатические условия (количество выпадающих осадков в сочетании с относительной влажностью воздуха) являются факторами, создающими на земной поверхности более или менее устойчивые и обширные районы, реки которых обладают соответствующими величинами минерализации воды.

Эта зависимость даже дала основание выделить географические зоны со сравнительно сходными по химическому составу воды реками. Так, Г. А. Максимович предложил выделить для рек 5 подобных зон: 1) зона силикатных и гидрокарбонатных вод тропиков и субтропиков, 2) зона преобладания SO_4'' и Cl' в водах северного полушария (степи и полупустыни Прикаспия, Алжира и Северной Америки), 3) зона преобладания в водах SO_4' и Cl' в южном полушарии, 4) гидрокарбонатно-кальциевые воды северного полушария, 5) гидрокарбонатно-кальциевые воды южного полушария.

Недостаточность гидрохимического материала по рекам всего мира не позволяет еще сейчас выделить более точно определенные районы в масштабе всего земного шара, но одно несомненно, что роль климата в сочетании с составом пород, слагающих бассейн реки, имеет, как было видно выше, решающее значение для минерализации речной воды.

Химический состав воды рек качественно более или менее однообразен и представлен главным образом ионами: HCO_3' , SO_4'' , Cl' , Ca'' , Mg'' , Na' . Однако соот-

ношение этих ионов между собой в воде рек весьма различно, хотя в большинстве рек наблюдается ясно выраженное характерное преобладание в воде HCO_3' и Ca'' . Это объясняется тем, что речные воды соприкасаются преимущественно с поверхностными слоями грунтов и пород, достаточно хорошо перемытых и обедненных легко растворимыми хлоридами и сульфатами, и ионный состав их генетически связан с очень распространенными и менее растворимыми известняками. Как видно из данных табл. 32, почти все крупные реки мира принадлежат к гидрокарбонатному классу, группе кальция. Крупнейшие реки СССР (табл. 39) также в большинстве случаев принадлежат к этой группе. Вместе с тем, вода ряда рек относится к другим группам. Так, из наиболее крупных 523 рек СССР более половины имеют индекс $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$, другая же часть рек имеет индекс: $\text{C}_{\text{III}}^{\text{Ca}}$, $\text{C}_{\text{I}}^{\text{Ca}}$, $\text{S}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$, $\text{S}_{\text{III}}^{\text{Ca}}$, $\text{Cl}_{\text{II}}^{\text{Na}}$, $\text{Cl}_{\text{III}}^{\text{Na}}$ и др.

Как видно, обычно приводимые для речной воды соотношения между ионами $\text{HCO}_3' > \text{SO}_4'' > \text{Cl}'$ и $\text{Ca}'' > \text{Mg}' > \text{Na}'$ являются лишь общей тенденцией, но не правилом. Это соотношение наиболее справедливо для рек с мало минерализованной водой, при повышении же минерализации в ионном составе наблюдается относительный рост SO_4'' и Cl' , а в катионном — переход от Ca'' к преобладанию Na' .

Прочие ингредиенты ионного состава воды рек встречаются в очень малых количествах.

Содержание соединений азота в речных водах наблюдается в весьма различных количествах, так как реки часто подвергаются загрязнению. Поэтому, например, количество NO_3' от сотых и десятых мг/л в незагрязненных водах может доходить при загрязнении до нескольких мг/л . Количество NH_4' и особенно NO_2' в воде рек еще ниже.

Содержание Fe, как указывалось выше, в речных водах неустойчиво, и количество его наблюдается обычно в пределах сотых и реже десятых долей мг/л . Значительно большее содержание его часто встречается в реках с сильным подземным питанием и стоком с болот, при наличии в воде гуминовых веществ.

Кремний содержится в речных водах в пределах нескольких мг/л , а иногда и десятых долей мг/л , причем в наибольших количествах встречается он в воде рек северных и экваториальных широт, что связано с разрушением почвенно-поглощающего комплекса почв большим количеством выпадающих осадков.

В отношении прочих ионов, встречающихся в речных водах в очень малых количествах, сведений имеется мало. О содержании Br' в речных водах можно судить по данным табл. 33.

Т а б л и ц а 33

Содержание брома в речной воде (по Селиванову)

Река и пункт	$a \cdot 10^{-3} \text{ мг Br/л}$	Место и река	$a \cdot 10^{-3} \text{ мг Br/л}$
Ветлуга (Медковка) . .	16,7	Обь (Томск)	24,5
Ильеть (Степанкино) . .	11,0	Москва-река (Москва) .	8,8
Б. Кокшага	18,5	Клязьма (Болшево) . .	15,2
М. Кокшага (Куяр) . .	20,6	Чусовая (устье)	22,8
Волга (Космодемьянск)	24,5	Сылва (Сылва)	16,8
Днепр (Днепропетровск)	19,6	Сюэзва (устье)	8,6

Количество иода в речной воде еще меньше, и, по Драгомировой, на Северном Кавказе, на основании 144 анализов, колеблется в пределах от количеств меньших чем $0,01 \cdot 10^{-3}$ до $3,76 \cdot 10^{-3} \text{ мг I'/л}$, в Марийской области до $2,68 \cdot 10^{-3} \text{ мг I'/л}$, в восточной Сванетии от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мг I'/л}$ и в восточном

Забайкалье — от $0,32 \cdot 10^{-3}$ до $2,84 \cdot 10^{-3}$ мг J'/л. В воде р. Баксана (пос. Итокал) определено содержание иода меньше $0,01 \cdot 10^{-3}$ мг/л, в воде р. Шилки (г. Сретенск) $0,98 \cdot 10^{-3}$ мг J'/л. Венсон и Картер нашли в реках Новой Зеландии содержание иода примерно то же, что и в наших водах, а именно от 0 до $8 \cdot 10^{-3}$ мг J'/л.

Содержание Ti определено, например, в воде р. Москвы, где, по данным Качинской, количество его колеблется в пределах 0,041—0,008 мг Ti/л.

Содержание тяжелых металлов обнаружено в речной воде в чрезвычайно малых количествах (табл. 34).

Таблица 34

Содержание тяжелых металлов в воде рек (по Малюга)

Река и пункт	мг Со/л	мг Ni/л	мг Cu/л
Волга (Горький)	0,0067	0,013	0,038
Днепр (Любеч)	0,0023	0,0056	0,056
Дон (Ростов)	0,0055	0,0057	0,014
Москва-река (Звенигород)	0,0008	0,0012	0,0022
Маныч (Сальск)	—	0,0057	0,009
Урал (Орск)	0,0011	0,0057	0,0047
Обь (Брагино)	0,019	0,075	0,042

Количество растворенного кислорода в речной воде, благодаря непрерывному перемешиванию, обычно близко к нормальному содержанию его при данных физических условиях. Пониженные количества O_2 могут наблюдаться в воде рек при значительном грунтовом питании или интенсивно протекающих в воде окислительных процессах. Это особенно проявляется при наличии в бассейне реки массивов болот и при спуске в реку в подледном состоянии больших количеств сточных вод, причем содержание O_2 может понизиться до незначительных количеств.

Содержание углекислоты в речных водах благодаря перемешиванию обычно невелико — в пределах нескольких мг/л. Повышение ее наблюдается, в противоположность кислороду, при увеличении грунтового питания притока и сточных вод.

Величина рН речной воды для большинства рек не выходит из пределов 6,6—8,6. Наинизшее значение рН свойственно водам рек с питанием из болот.

Гидрохимический режим рек

Приведенные выше анализы воды различных рек не могут служить их полной гидрохимической характеристикой, так как они, являясь единичными для каждой реки, отражают лишь ее химический состав в какой-то момент. Между тем, химический состав воды рек как в отношении общей минерализации воды, так и по соотношению между ионами является по сравнению с другими водоемами в высшей степени динамичным. Его легкая изменяемость во времени зависит от характера питания реки, которое при мощном воздействии атмосферных осадков и при сравнительно небольшой массе воды реки не является постоянным в течение года.

Различают два основных вида питания рек — поверхностное и грунтовое. В отношении особенностей формирования химического состава воды следует поверхностное питание еще разделять на горно-снеговое и ледниковое питание, сток с болот и собственно поверхностный сток с почв. Каждый из этих видов питания придает составу воды определенный отпечаток. Ледниковое и горно-снеговое питание рек определяет малую минерализацию их воды. Это питание характерно, например, для рек высокогорных областей Кавказа и Алтая. Мощный приток талых вод

и наличие хорошо перемытых флювиогляциальных отложений определяет это незначительное содержание солей в воде, причем обычно с преобладанием HCO_3^- и Ca^{++} . Реки, имеющие ледниковое питание, большей частью несут значительное количество взвешенных веществ, придающих воде характерную мутность.

Реки, имеющие сток с болот, имеют мало минерализованную воду и значительное содержание в ней органических веществ гуминового происхождения. Вода окрашена в желтый, а иной раз в коричневый цвет. В составе воды часто отсутствуют или содержатся в небольшом количестве гидрокарбонаты, нередко присутствует значительное количество железа.

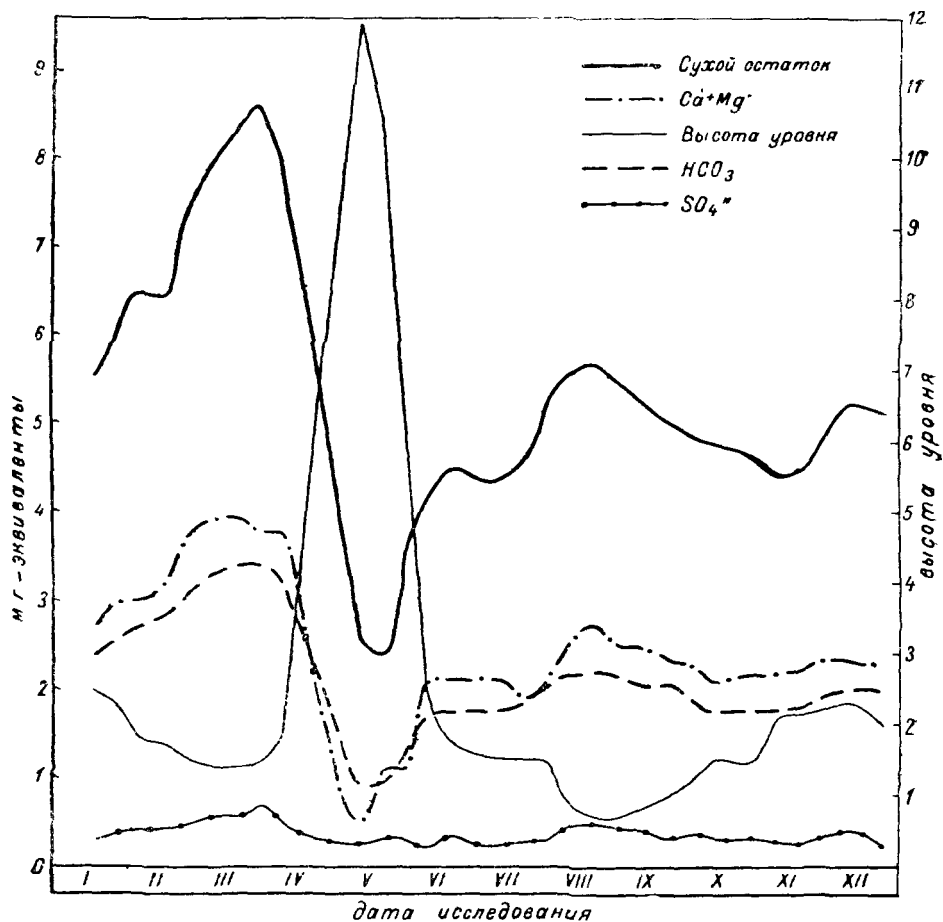


Рис. 20. Изменение содержания некоторых ингредиентов химического состава воды р. Волги (у г. Горького) в течение 1931 г. (по Викторову).

Сток с почв, так же как и другие виды поверхностного питания, мало обогащают воду рек солями, особенно когда он происходит при массовом поступлении талых вод в весеннее половодье. Все же стекающие с почв воды относительно богаче ионами, чем ледниковые и болотные, особенно это относится к районам с засушливым климатом. Величина минерализации поверхностных вод, стекающих с почв, будет в значительной мере зависеть от того, какой период предшествовал выпадению осадков — засушливый или дождливый.

В противоположность поверхностному стоку, подземные воды, питающие реку, значительно более минерализованы. Подземное питание подразделяют на аллювиально-верховодное питание реки и глубоководное подземное питание. Первый вид

грунтового питания определяется теми аккумулярованными запасами воды, которые скопляются в аллювиальных отложениях речной долины в период высоких уровней в реке и которые питают затем некоторое время реку при понижении уровня. Минерализация этих вод выше поверхностного стока и в значительной мере зависит от условий гидрологического режима (частота и продолжительность паводков) и состава пород, слагающих долину. Воды глубоководного подземного питания большей частью являются наиболее минерализованными.

Доля участия того или иного вида водного питания для реки неодинакова в течение года, и это обстоятельство определяет сезонный характер химического состава воды реки и его непрерывное изменение во времени.

При росте поверхностного питания минерализация воды реки будет падать, наоборот, при его уменьшении и росте грунтового питания минерализация воды будет возрастать. Поэтому во время паводков, происходящих как за счет талых вод, так и за счет дождей, минерализация воды является минимальной, а в междупаводковые периоды (зимний период и летняя межень) минерализация воды достигает наибольшей величины.

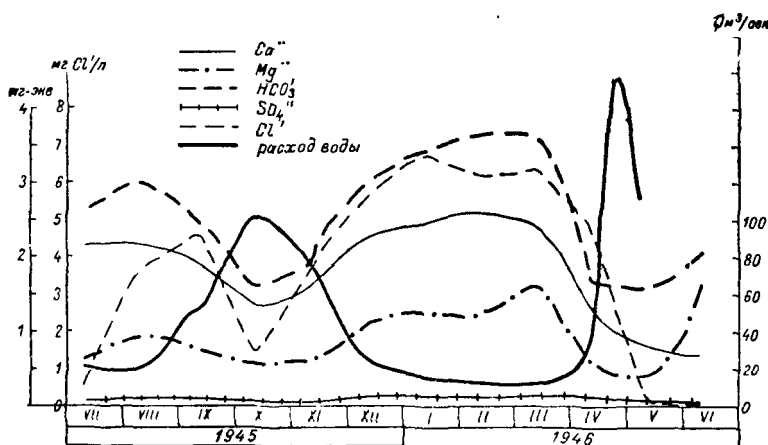


Рис. 21. Изменение главных ионов в воде р. Луги в течение года (1945/46 г.).

Все это обуславливает ясно выраженную зависимость изменения величины минерализации воды в реке от размера ее расхода. Как видно по рис. 20, где изображено годовое изменение химического состава р. Волги у г. Горького, в течение всего года наблюдается обратная зависимость между этими величинами. В зимний период, когда расход реки минимальный, наблюдается наибольшее содержание ионов в течение всего года. В этот период, с исключением из питания реки поверхностного стока, река питается почти исключительно за счет грунтовых вод и аллювиально-верховодных вод речной долины. В течение зимы роль последних все уменьшается, и минерализация воды реки постепенно возрастает за счет поступления более минерализованных глубинных вод, достигая годового максимума перед началом снеготаяния. С поступлением в реку талых вод (в начале апреля) начинается разбавление воды реки мало минерализованной водой, и кривая сухого остатка воды резко падает. Своего минимума она достигает около пика паводка, после чего с падением уровня минерализация воды вновь возрастает. Летний меженьный период на р. Волге, при более или менее установившемся расходе реки, характерен относительно высоким содержанием солей в воде. В этот период опять большая часть питания реки осуществляется подземным стоком, но, как следствие весеннего половодья, при значительном участии аллювиально-верховодного питания. Последнее обстоятельство определяет несколько меньшую минерализацию воды летом по сравнению с зимой, когда запас аллювиально-верховод-

ных вод с осени несравненно меньше и быстро истощается в течение первых зимних месяцев.

Химический состав воды во время летнего периода в разных реках имеет свои особенности. Как видно по кривым изменения сухого остатка воды р. Волги, выпадение осадков в этот период мало влияет на его изменение, так как при значительной массе воды большой реки изменение состава в отдельных районах ее обширного бассейна мало влияет на состав воды главной реки в целом.

Менее стабильным является химический режим малых рек. Как видно на рис. 21, прохождение дождей в августе—октябре сильно отражается на ионном составе р. Луги, который резко падает в это время. Следовательно, в летний период химический состав воды больших рек при равных прочих условиях более устойчив, чем у малых.

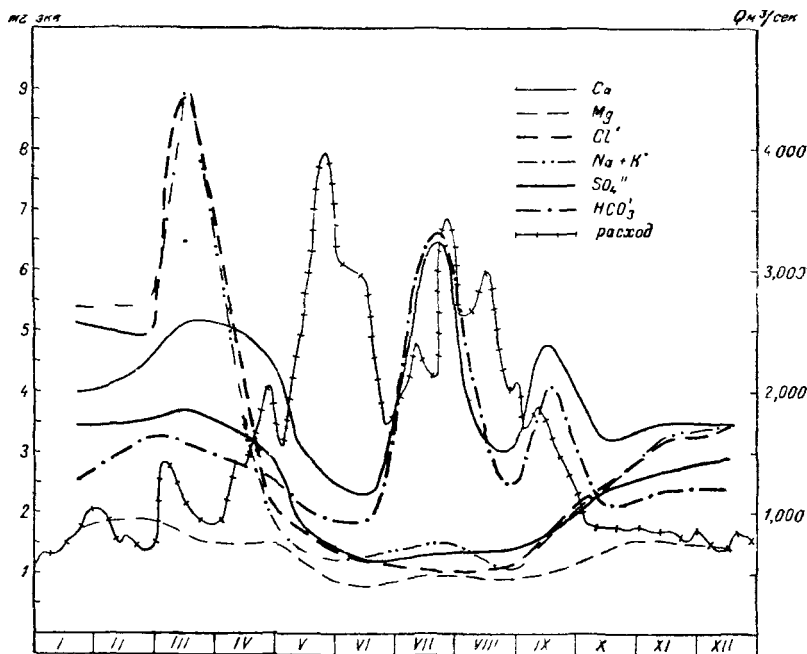


Рис. 22. Изменение главнейших ионов в воде р. Аму-Дарья в течение года (1938 г.)

Другая особенность наблюдается у рек с горным питанием. Таяние снегов и ледников в жаркое время года и соответствующие паводки в летний период создают летние минимумы в минерализации воды рек с горным питанием. Это, например, хорошо видно по р. Аму-Дарья (рис. 22), в воде которой, при паводке в конце июля и августе, наблюдается резкое понижение содержания HCO_3' и Ca'' .

В осенний период, с увеличением притока поверхностных вод, минерализация воды падает вплоть до наступления отрицательных температур, после чего она начинает неуклонно повышаться, достигая, как уже указывалось, годового максимума в момент перед началом снеготаяния. В областях с засушливым климатом годичный максимум минерализации часто наблюдается не в зимний, а в летний и осенний периоды, так как здесь зима нередко сопровождается оттепелями и, кроме того, летом происходит усиленное испарение и засоление почв.

Наступление минимумов минерализации воды, как видно на рис. 20, 21, 22, не совсем соответствует времени наступления максимального расхода воды. Это несовпадение объясняется, повидимому, подходом вод с различных районов бассейна. В некоторых случаях (при соответствующих гидрогеологических условиях) это

обстоятельство можно объяснить тем, что при паводке в реку в первое время поступают грунтовые воды. По мере разбавления грунтовые воды становятся менее минерализованными, и минимум их минерализации наступает уже после прохождения пика паводка. Последнее положение более вероятно для летних паводков, когда несовпадение минимума минерализации воды с максимумом расхода объясняется временем, необходимым для вымывания из грунтов и почв паводочными водами более минерализованных грунтовых вод. Поэтому величина минерализации воды в летний паводок будет в значительной мере определяться характером предшествовавшего паводку периода.

Установленная зависимость минерализации воды от расхода реки или уровня может быть выражена в более ясной графической форме. На рис. 23 приводится кривая связи расхода воды с величиной, обратной сухому остатку воды для р. Москвы (Рублево) за 10 лет (по В. П. Пиварелис). Составленная В. П. Пиварелис. Несмотря на некоторый разброс точек, кривая рисует определенную зависимость этих величин. В еще более ясной форме эта зависимость выразится, если произвести построение двух кривых: одной для подъема воды в реке, другой для спада. На рис. 24 такие кривые изображены для р. Волги (г. Саратов). Уравнения этих связей, по В. П. Пиварелис, имеют общий вид:

$$Q = f \cdot \left(\frac{1}{\text{сух. ост.}} \right) Q = \\ = 11,9 \cdot 10^{125x}, \\ = 0,007.$$

Кривые довольно сходные с описанными приводит Л. К. Блинов, который на основании многолетних данных по химическому составу р. Волги у г. Саратова представляет графически и аналитически зависимость содержания отдельных ионов, как функцию расхода. На рис. 25 и 26 приводятся подобные кривые связи для Cl' и SO_4'' с расходом воды р. Волги. Несмотря на имеющийся и здесь разброс точек,

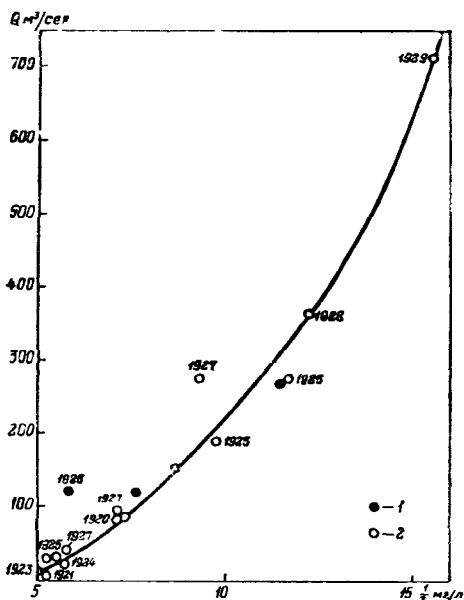


Рис. 23. Кривая связи между расходом воды и величиной, обратной сухому остатку, по р. Москве (Рублево) за 10 лет (по В. П. Пиварелис).

1 — подъем, 2 — спад.

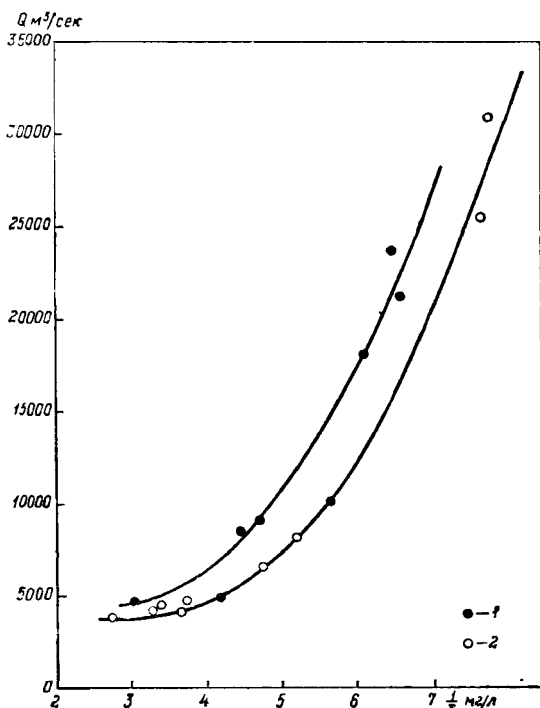


Рис. 24. Кривая связи расхода воды с величиной, обратной сухому остатку, по р. Волге (г. Саратов) (по В. П. Пиварелис).

1 — подъем, 2 — спад.

можно построить кривые с ясной зависимостью. Пользуясь кривыми, нетрудно выразить связь этих величин эмпирической формулой. Для кривой рис. 25 она будет выражаться степенным уравнением.

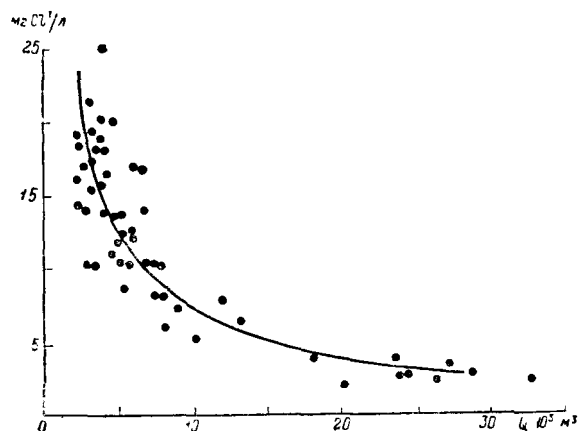


Рис. 25. Кривая связи содержания Cl' (мг/л) с величиной расхода воды р. Волги у г. Саратова (по Л. К. Блинову).

$$Q^{-\frac{1}{n}} = K \cdot (Cl'),$$

где Cl' — концентрация Cl' в мг/л, K и n — постоянные величины. Если выразить зависимость Cl' и Q в логарифмических величинах, то угловой коэффициент, равный tg угла наклона на прямой Cl' , определяет величину показателя n . Тогда нетрудно найти значение коэффициента K . Окончательно уравнение примет вид:

$$Q^{-0,63} = 0,035 \cdot (Cl').$$

Это уравнение, связывающее концентрацию Cl' и расход воды, позволяет рассчитывать одну из величин по известной другой. Формула

дает удовлетворительные результаты при установившемся режиме реки, но погрешность значительно возрастает при резком повышении или спаде уровня. Эта формула, разумеется, может быть применена только для данного района реки, и, вообще, устойчивость подобной связи должна быть еще проверена на других реках.

Л. К. Блинов делает попытку на основании приведенной связи Cl' с Q рассчитать величину расхода реки по известному содержанию Cl' . Полученные данные приводятся в табл. 35.

Подобный метод хотя и заманчив своей простотой, но не представляет в отношении точности получаемых результатов преимущества перед обычным инструментальным, поэтому если он и найдет применение, то лишь в особых случаях. Несравненно больший интерес представляет возможность определения содержания отдельных ингредиентов по известной величине Q .

При годичных изменениях химического состава воды меняется не только общее содержание ионов, но и соотношение между ними. Для большинства рек

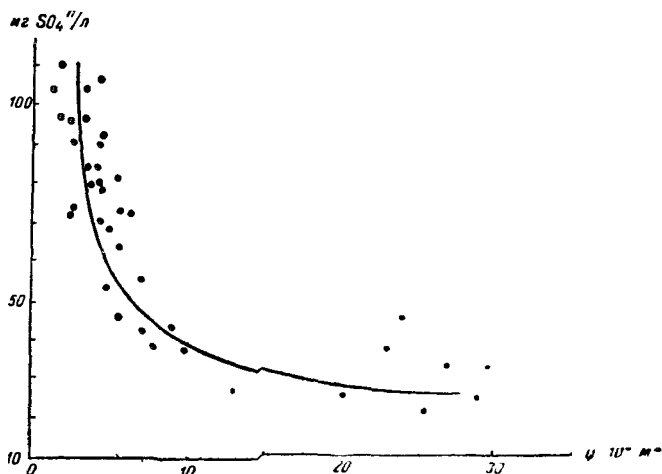


Рис. 26. Кривая связи содержания SO_4'' с величиной расхода воды р. Волги (Саратов) (по Л. К. Блинову).

средних широт СССР характерно преобладание в течение всего года HCO_3' и Ca'' , но в зимний период и межень наблюдается повышение относительного содержания ионов SO_4'' и Cl' по сравнению с HCO_3' и Mg'' по сравнению с Ca'' . Это является естественным следствием увеличения удельного веса подземного притока в общем питании реки. Характерно также, что превышение $Ca'' + Mg''$ над HCO_3' в межень и зимой в другие периоды становится меньше, и, как это видно по рис. 20, в весен-

ний паводок в воде р. Волги наступает момент, когда наблюдается даже обратное соотношение. Превышение $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ над HCO_3' объясняется тем, что часть Ca^{++} генетически связана с SO_4'' , количество которого во внепаводковый период с увеличением грунтового питания растет. С уменьшением роли последнего в периоды паводка количество $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ становится почти эквивалентным HCO_3' , так как

Таблица 35

Величины расхода р. Волги, найденные инструментально и вычисленные по содержанию Cl' (по Л. К. Блинову)

Пункт	Дата	Cl' мг/л	$Q_{\text{набл.}}$ $10^3 \cdot \text{м}^3/\text{сек}$	$Q_{\text{выч}}$ $10^3 \cdot \text{м}^3/\text{сек}$
Саратов	I 1925	8,9	5,08	6,31
"	V 1925	4,2	17,92	10,91
"	VIII 1925	10,9	4,34	4,62
Камышин	XII 1935	10,26	3,15	5,0
"	V 1935	4,16	19,98	21,94
"	I 1904	15,9	2,15	2,53
"	IV 1904	12,4	4,96	3,76
"	VI 1904	3,1	28,6	33,70
"	VI 1900	3,7	27,09	25,48
"	XII 1905	14,1	3,82	3,92

связано с ним происхождением. Наблюдавшееся иногда в период паводков обратное соотношение $[\text{HCO}_3'] \geq [\text{Ca}^{++}] + [\text{Mg}^{++}]$, повидимому, объясняется смывом с поверхности продуктов выветривания коренных пород, среди которых обычно присутствует NaHCO_3 . Кроме того, в ряде случаев не исключена возможность протекания обменной адсорбции Ca^{++} с поглощающим комплексом, с заменой в последнем Na на Ca.

Несколько иначе происходят сезонные изменения в содержании ионов в воде рек с другим гидрохимическим режимом, определяемые иными условиями водного питания и породами, слагающими бассейны. Примером может служить гидрохимический режим р. Аму-Дарьи (рис. 22). В конце зимы 1937/38 г. вода р. Аму-Дарьи имела индекс $\text{Cl}'_{\text{II}}^{\text{Na}}$, но после кратковременного весеннего паводка в марте месяце, за счет таяния снега в предгорьях, в реку поступают богатые NaCl грунтовые воды, благодаря чему количество Na' и Cl' в воде реки резко возрастает. Начавшееся затем таяние снега в горах вызывает в конце мая мощный паводок, который резко понижает содержание всех ионов, особенно Na' и Cl' , и весной вода приобретает индекс S^{Ca} , а затем S^{Ca} . Понижение расхода между двумя летними паводками (таяние снега в горах и таяние ледников) создает в начале июля значительное повышение в воде р. Аму-Дарьи Ca^{++} и HCO_3' , которые до конца остаются в реке преобладающими ионами. Таким образом, хотя и в воде р. Аму-Дарьи наблюдается та же тенденция — рост Cl' и SO_4'' в зимний период, однако условия питания реки, главным образом за счет стока с гор, определяют в летний период рост HCO_3' , а не Cl' и SO_4'' , которые растут лишь зимой, при питании грунтовыми водами предгорий. В засушливых районах в одной и той же небольшой реке преобладающими ионами могут быть в течение года последовательно все анионы: HCO_3' (в половодье), SO_4'' и Cl' (в межень).

Несколько условия водного питания определяют гидрохимический режим реки, видно на примере р. Невы, состав воды которой почти не меняется в течение года благодаря регулирующему действию большой водной массы Ладожского озера. Другой интересной особенностью рек, вытекающих из больших и глубоких озер, является небольшая минерализация их воды, которая большей частью года (в межень и зимний период) несколько уступает минерализации большинства впадающих в озеро притоков. Причиной этого является аккумуляция в озере мало-

минерализованных паводковых вод притоков, объем которых является наибольшим из всего годового стока.

В отношении гидрохимического режима других ингредиентов можно отметить следующие закономерности. Содержание Fe, как видно по его изменению в воде р. Луги (рис. 27), находится в обратной зависимости от расхода реки, что, видимо, связано с подземным питанием. В ряде случаев, когда Fe поступает и с болот, увеличение его наблюдается весной.

Содержание NO_3^- (рис. 27) резко уменьшается летом и возрастает зимой, что вполне понятно, учитывая растущее потребление его растениями летом и регенерацию из органического вещества зимой. Такой же характер изменений имеют и другие формы изменений азота — NO_2^- , NH_4^+ .

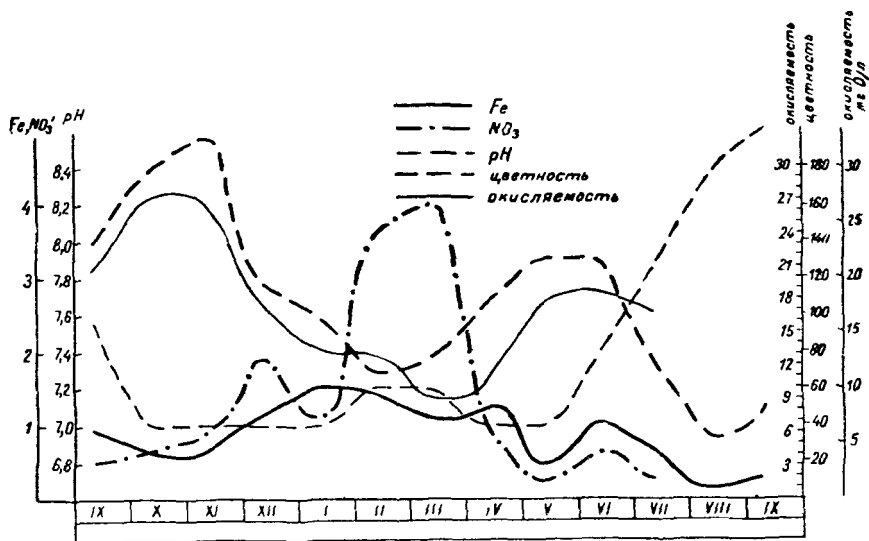


Рис. 27. Изменение содержания некоторых ингредиентов химического состава воды в течение года в р. Луге (с. Толмачево) в 1945/46 г.

Количество органического вещества в воде реки находится в прямой зависимости от расхода. На это указывает последовательность изменения в течение года цветности воды и ее окисляемости (рис. 27). В данном случае органическое вещество — преимущественно гуминового происхождения, и поэтому естественно, что при паводках происходит значительный смыв органического вещества с болот и почв.

Изменение содержания некоторых гидрохимических ингредиентов в реке происходит не только под влиянием изменения характера питания, но и в результате изменения некоторых других условий, из которых особенное значение имеют температура, интенсивность солнечной радиации и биохимические процессы. К числу этих ингредиентов относятся растворенные газы и pH.

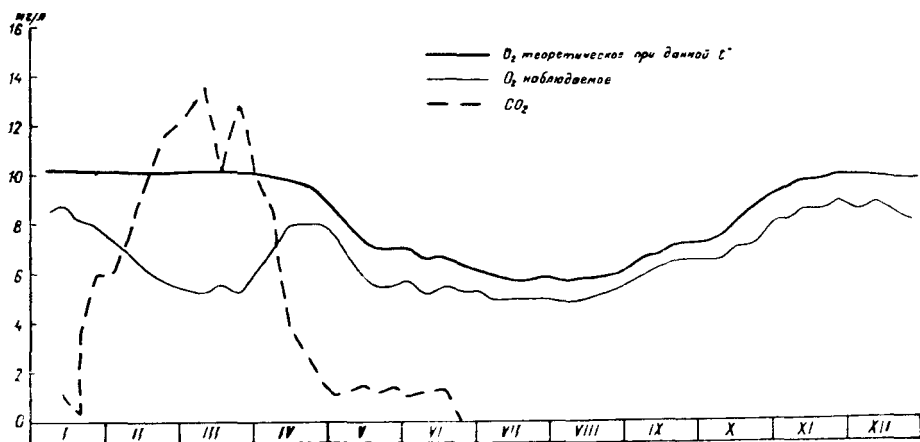
Так, если летом количество O_2 обычно близко к насыщению, то в течение осени и весны, с изменением температуры воды, содержание O_2 непрерывно меняется соответственно ходу температур и интенсивности биологических процессов продуцирования и потребления O_2 , зимой же, с установлением ледяного покрова, при загрузлении инвазии из атмосферы, наблюдается недостаток O_2 , и содержание 40—70% насыщения O_2 является обычным явлением. При наличии сильного грунтового питания количество его при этом может значительно уменьшиться, вызвав опасность для органической жизни реки.

Подобное понижение O_2 и связанный с этим замор рыбы наблюдался, например, в 1940 г. на р. Мологе, когда зимой в воде реки были определены следующие количества O_2 в мг/л (табл. 36).

Содержание O_2 в р. Мологе зимой 1940 г. (по А. П. Щербакову)

Пункт	23/II	15/III	16/III	30/III	31/III
Пестово	—	—	2,2	—	—
Устюжво	—	—	—	—	2,0
Выше р. Чагодоши	—	—	—	2,0	—
р. Чагодоша	—	—	—	0,1	—
Ниже р. Чагодоши	—	—	—	0,15	—
Весьеговск	—	0,5	—	—	—
Молога	0,2	—	—	—	—

Причиной этого замора являлся очень низкий уровень зимой, а также, видимо, спуск сточных вод (в объеме 5300 M^3 в сутки) стеклзаводом, расположенным на р. Чагодоше, в которых содержались различные продукты сухой перегонки дерева, получающиеся в газогенераторах.

Рис. 28. Сезонные изменения в содержании растворенных O_2 и CO_2 в воде р. Волги у г. Саратова в 1925 г. (по Радищеву).

Заморы рыбы наблюдались зимой в 1939 и 1940 гг. и на р. Волге, что, по Скопинцеву, ставится в связь с усиленным грунтовым питанием Волги в эти годы, хотя в обычные годы содержание O_2 в р. Волге достаточно велико (рис. 28). Заморы наблюдаются в течение ряда лет и на р. Оби, от устья р. Томи до устья р. Иртыша, где это обстоятельство, по Н. А. Мосевичу, связано, помимо расхода O_2 в самой реке, с поступлением воды, лишенной кислорода, с многочисленных болот площади водосбора.

Режим углекислоты противоположен режиму O_2 , и летом, при хорошем прогреве воды и возросшем фотосинтезе растений, количество ее становится исчезающе малым. В зимний период, подо льдом, количество углекислоты возрастает и при наличии благоприятных для этого условий (скопление гниющих органических остатков, грунтового питания) может достигнуть нескольких десятков и в некоторых случаях сотен мг/л.

Соответственно изменениям CO_2 меняется и рН. Летом при интенсивном фотосинтезе рН может повыситься до 8,0—8,5 и даже выше. Зимой, как правило, рН ниже, чем летом, что видно, например, по кривой изменения рН в воде р. Луги (рис. 27).

В содержании перечисленных факторов в реке (O_2 , CO_2 , рН) наблюдаются изменения не только в течение года, но и в течение суток. Наличие су-

точного хода этих ингредиентов отмечено в ряде рек, и даже в бедной органической жизнью р. Ангаре Б. Н. Форш наблюдал суточный ход, причем содержание O_2 доходило до 115% насыщения.

Формирование химического состава воды

Состав воды реки далеко не однороден на всем ее протяжении. Являясь функцией ряда разобранных выше физико-географических факторов, он будет меняться в соответствии с их изменением. Непосредственными причинами этого будут впадение притоков, изменение характера питания реки и процессы, совершающиеся в русле самой реки.

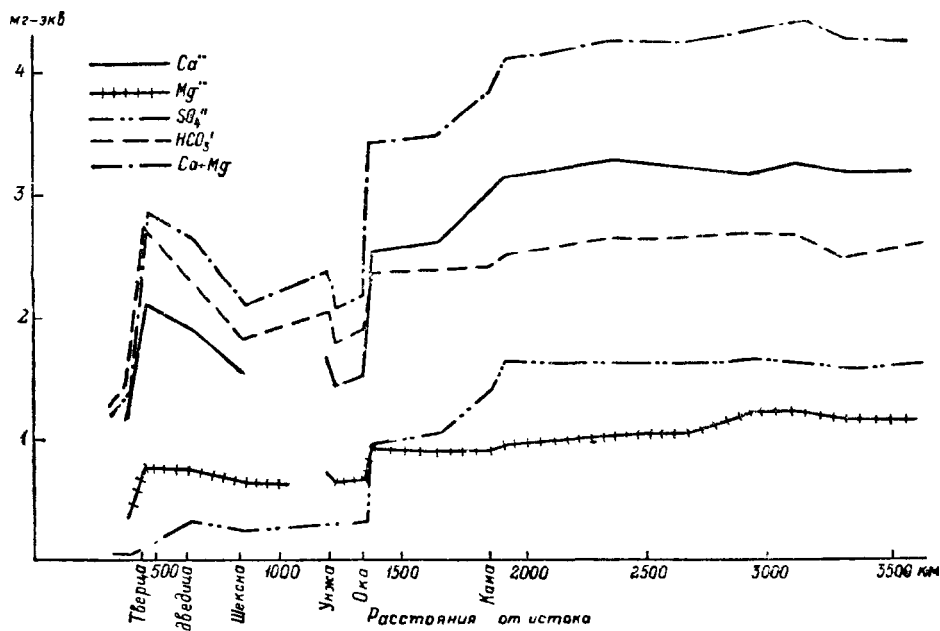


Рис. 29. Изменение содержания главных ионов в воде (мг-экв) по течению р. Волги (по К. А. Макаровой).

Неоднородность химического состава воды особенно заметна у рек, имеющих большую длину и протекающих по районам, различающимся между собой по географическим условиям и геологическому строению. Рассмотрим процесс формирования химического состава речной воды на примере р. Волги (1934 г.), прорезающей на своем пути толщи отложений с самым разнообразным составом пород и последовательно пересекающей зоны с различными климатическими условиями. Последовательность изменения величины общей минерализации воды и содержания отдельных ионов по длине р. Волги видна по кривым рис. 29 и 30.

По химическому составу воды р. Волга может быть разделена на три участка: верховье до впадения р. Оки, средняя часть от г. Горького до г. Куйбышева и нижняя часть от г. Куйбышева до устья.

В верховьях р. Волги протекает в условиях северного ледникового ландшафта, среди морен и многочисленных болот. Ледниковые отложения уже по своему происхождению большей частью являются хорошо перемытыми, и воды, соприкасаясь с ними, мало обогащаются солями. Лишь в отдельных местах отложения каменноугольного периода несколько повышают минерализацию вод. Вместе с тем, вода верхней части р. Волги богата органическими веществами, попадающими со стоком с болот левых притоков р. Волги. Соответственно этим условиям в своем верховье

р. Волга имеет мало минерализованную воду (около 120 мг/л) (рис. 30), с значительным количеством органического вещества, характеризуемым окисляемостью воды около 10 мг О. Количество SO_4^{2-} и Cl^- в ней чрезвычайно мало (менее 5 мг/л). Несколько повышает минерализацию воды р. Волги р. Тверца, питающаяся водами каменноугольных известняков, так же как и некоторые другие более минерализованные притоки — рр. Шоша, Дубна, Медведица, которые снижают содержание органического вещества в р. Волге. Ниже ряд впадающих крупных левых притоков с мало минерализованной болотной водой, как, например, рр. Молога, Унжа, опять вносит в р. Волгу много органического вещества и уменьшает минерализацию ее воды.

В средней части р. Волги происходит основное формирование ионного состава. После впадения р. Оки в р. Волге наблюдается резкое изменение состава воды.

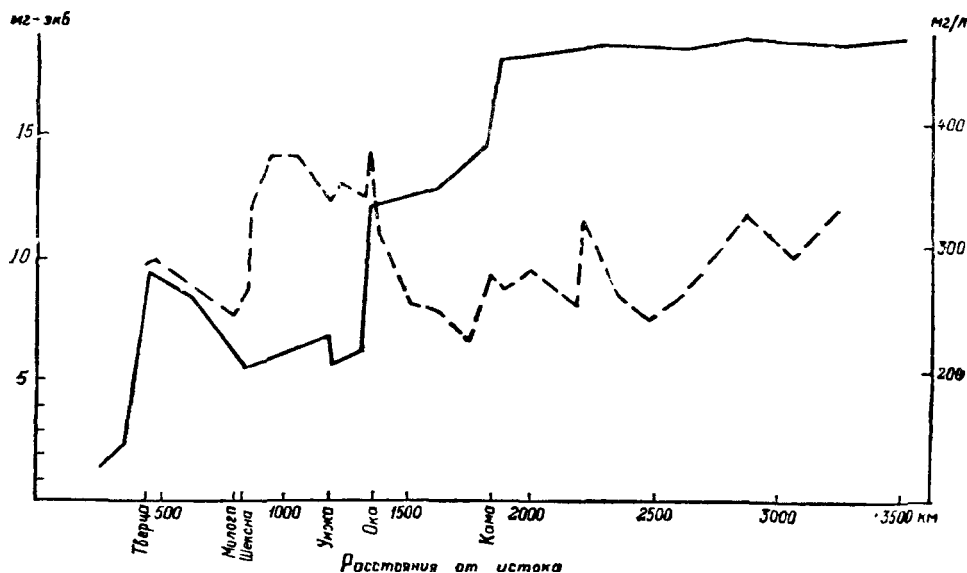


Рис. 30. Изменение величины минерализации воды в мг-экв/л (сплошная линия) и окисляемости в мг О/л (прерывистая линия).

Река Ока, прорезая каменноугольные отложения, а в нижнем течении питаясь водами пермских отложений, местами очень богатых гипсами, имеет воду с значительным содержанием SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Все это хорошо видно на кривых рис. 29 и 30, где после впадения р. Оки наблюдается резкий подъем, характеризующий увеличение содержания всех ионов и одновременное уменьшение органического вещества. Снижение органического вещества в данном случае происходит не только от разбавления, но и от коагуляции его в связи с увеличением количества электролитов.

В районе от устья р. Оки до устья р. Камы на состав воды р. Волги существенное влияние оказывают грунтовые воды, питающие реку. Особенно велико это влияние в районе г. Казани, где р. Волга прорезает мощные пермо-триасовые гипсоносные отложения. О большой минерализации впадающих в этих местах мелких притоков можно судить, например, по р. Казанке, минерализация воды которой была равна летом до 1640 мг/л. Повышают минерализацию воды р. Волги и правые притоки — рр. Сура, Свияга и др.

Второе сильное повышение минерализации воды р. Волги происходит после впадения р. Камы, бассейн которой сложен породами, значительно обогащающими воду солями, как, например, пермскими морскими отложениями (особенно известняками и гипсами кунгурского яруса). Особенно резко возрастает в воде р. Волги после впадения р. Камы содержание Cl^- (от 0,05 до 0,52 мг-экв) и Na^+ (от 0,16

до 0,51 мг-экв). После впадения р. Камы формирование ионного состава воды р. Волги может считаться законченным.

В нижнем течении р. Волги химический состав ее воды почти не меняется. Это объясняется тем, что здесь р. Волга не имеет крупных притоков, и бассейн ее возрастает очень мало. Действительно, если р. Волга у г. Куйбышева имеет средний многолетний расход, равный 7710 м³/сек., то у г. Сталинграда только около 8150 м³/сек. Незначительность притока на этом участке определяется более сухим климатом и, как указывалось, незначительным размером площади водосбора. Характерно, что немногочисленные притоки р. Волги на этом участке имеют значительную минерализацию (например, рр. Еруслан, Б. Иргиз имеют величину минерализации до 500—1000 мг/л), но это мало сказывается на составе р. Волги.

Одновременно с изменением общей минерализации воды р. Волги по ее длине, которая, как было видно выше, возрастает от верховья до устья в три раза (от 100 до 300 мг/л), меняется и соотношение между содержанием ионов. В верховьях р. Волги состав анионов представлен почти исключительно HCO_3^- (до 45—47% мг-экв), вниз по течению роль SO_4^{2-} и Cl^- непрерывно растет и в низовье их совместное содержание почти сравнивается с HCO_3^- . Одновременно в составе катионов, среди которых преобладает Ca^{2+} , наблюдается понижение его роли и возрастает значение Mg^{2+} и Na^+ .

Таким образом, на процессе формирования ионного состава р. Волги можно проследить, как под влиянием литологического состава пород, слагающих бассейн реки, и изменения климатических условий меняется минерализация и химический характер воды одной и той же реки.

Изменение химического состава воды рек может, хотя и в меньшей мере, происходить и при отсутствии протоков под влиянием грунтового питания непосредственно в русле реки, взаимодействия воды с породами, составляющими ложе реки, испарения, осадков и инфильтрации из реки в грунт.

Грунтовое питание, особенно при соответствующем уклоне водоносных пластов к руслу, часто имеет большое значение для изменения минерализации воды реки. Изменяя величину минерализации, подземное питание сказывается и на соотношениях между ионами, поэтому при учете прочих условий по изменению химического состава воды можно судить о наличии грунтового питания на данном участке реки.

В последовательности изменения химического состава воды по длине можно выделить три типа рек: 1) в воде которых наблюдается тенденция к уменьшению содержания минеральных веществ, 2) в воде которых содержание их колеблется незначительно и 3) в воде которых замечается увеличение минерализации воды.

Первый тип обычно характерен для рек, имеющих в верховье сильное грунтовое питание, а ниже по течению вода которых разбавляется водами поверхностного стока. Примером таких рек могут служить небольшие реки, текущие в Финский залив с юга (рр. Стрелка, Кикенка, Кавоши и др.) или рр. Орележ, Ижора, величина минерализации которых значительно падает к устью благодаря питанию в верховье почти исключительно подземными водами силурийских отложений (известняки). Например, в р. Плюссе, тоже имеющей в верховьях грунтовое питание, но затем питающейся стоком с болот, наблюдалось понижение величины общей жесткости воды с 4,28 до 2,29 мг-экв.

Второй тип встречается у значительной части рек СССР, которые формируются примерно в однородных условиях, и если в нижнем течении и вступают в другие зоны, то имеют в них небольшую приточность. Примером такого типа может служить р. Ока, в значительной мере р. Дон и некоторые другие реки. Сюда же относятся и реки, вытекающие из больших озер и имеющие незначительную площадь собственного водосбора, как, например, рр. Нева, Свирь, Нарва, Волхов и др.

Наконец, третий тип встречается чаще всего у рек, протекающих в различных климатических зонах или имеющих в верховье ледниковое, горно-снеговое или болотное питание, например рр. Волга, Кама, Урал.

Неоднородность состава воды рек по поперечному сечению

Как было видно, химический состав речной воды подвергается изменению вдоль по течению, главным образом благодаря впадению притоков. Это же обстоятельство часто является причиной и другой неоднородности речной воды — по ее живому сечению. Она наблюдается в том случае, если вода впадающих притоков отличается по своему составу от воды основного речного потока. Примером подобной неоднородности может служить р. Волга, у которой, как уже было отмечено, в верхнем течении до г. Чебоксары левые притоки, текущие с севера, менее минерализованы, чем правые южные притоки. Ввиду значительной ширины, сравнительно небольшой глубины и малой скорости течения р. Волги, воды впадающих притоков не успевают перемешаться и создают неоднородность состава воды у берегов.

Вода у левого берега р. Волги, на всем ее протяжении в средней части, менее минерализована, чем у правого. Особенно это хорошо заметно после впадения р. Оки, вода которой значительно отличается по составу от волжской воды (табл. 37).

Таблица 37

Содержание HCO_3' в воде рр. Волги и Оки при слиянии (в мг/л)
(июль 1934 г.)

Пункт	р. Волга выше устья р. Оки	р Волга ниже устья р. Оки	р. Ока у с Новинки	р. Волга у г. Чебоксары
Правый берег	116	143	186	148
Правая сторона, середина . . .	—	145	—	—
Середина	114	142	181	145
Левая сторона, середина . . .	—	135	—	—
Левый берег	116	130	180	135
Расстояние от истока в км . . .	1 327	1 363	1 333	1 630

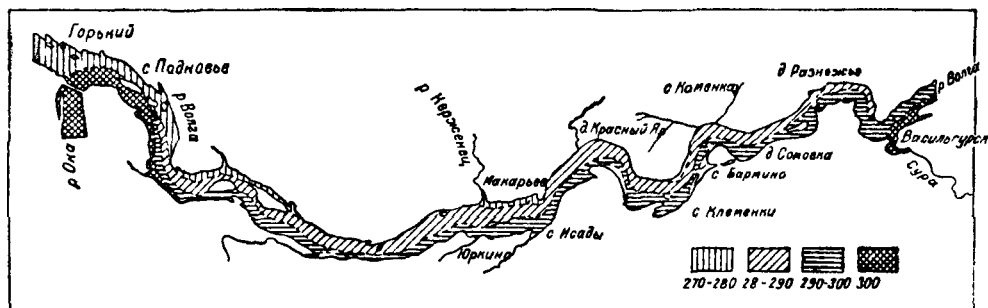


Рис 31. Неоднородность воды р Волги в 1927 г. Величины приведены в единицах электропроводности ($K_{18} \cdot 10^{-6}$) (по Г. М. Долгову).

Как видно, равномерность в содержании HCO_3' в водах рр Волги и Оки резко нарушается после их смешения, и еще через 30 км у разных берегов наблюдается разница в содержании HCO_3' . Впадение, в дальнейшем, р. Суры, с более минерализованной водой, опять создает неравномерность состава воды по живому сечению, и у г. Чебоксары содержание HCO_3' в воде р. Волги у правого берега попрежнему выше, чем у левого.

Весьма показательны в этом отношении для этого же участка исследования Долгова над распределением величины электропроводности воды. Составленный им план наглядно показывает ход перемешивания вод Оки и Суры с волжскими водами (рис. 31 и 32)

Явление неоднородности химического состава воды по ширине реки отмечено для многих рек, как, например, в р. Эльбе под влиянием впадения р. Заале, в р. Иллинойс после впадения р. Деплейн, в р. Миссисипи после впадения р. Миссури и многих других.

Весьма показательные данные приводятся Трифоновым о неравномерности химического состава воды р. Камы под влиянием впадения р. Чусовой. Последняя, дренируя кунгурский ярус пермской системы, отложения которой богаты гипсом, содержит в своей воде значительные количества Ca^{++} и SO_4^{--} , намного превышающие их содержание в р. Каме, поэтому струи р. Чусовой можно проследить в р. Каме на значительном протяжении (табл. 38).

Как видно из данных табл. 38, еще через 15 км после впадения р. Чусовой ее несмешавшиеся воды идут вдоль левого берега р. Камы, лишь через 40 км наступает полное перемешивание вод, и разница в химическом составе воды у обоих берегов Камы сглаживается.

Получающаяся после смешения минерализация речной воды является осредненной величиной минерализации притока и реки и может быть определена из обычной формулы смешения:

$$Q_1 C_1 + Q_2 C_2 = C (Q_1 + Q_2),$$

где Q_1 и Q_2 — расходы реки и притока, C_1 и C_2 — величины минерализации их воды и C — получившаяся величина минерализации воды после смешения. Обратно, исходя из этого соотношения, зная расход реки

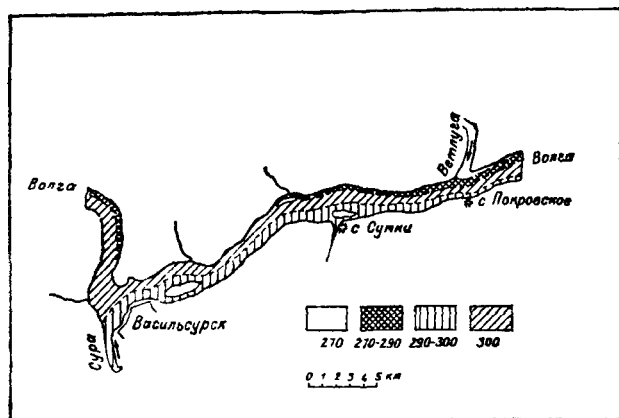


Рис. 32. Неоднородность воды р. Волги после впадения р. Суры по измерениям ее электропроводности ($K_{18} \cdot 10^{-6}$) (по Г. М. Долгову).

и определив величины C , C_1 и C_2 , можно вычислить примерную величину расхода притока.

Расстояние, которое необходимо для полного смешения вод притока с водами реки, будет зависеть от ширины реки, глубины ее, морфологии русла и степени ее турбулентного перемешивания. На сравнительно малых реках полное

Таблица 38

Состав воды рр. Камы и Чусовой при их слиянии (в мг/л)

Река и пункт	Расстояние ниже устья р. Чусовой, км	Ca^{++}	Mg^{++}	SO_4^{--}
Чусовая (до впадения в Каму) . .	—	54	7,5	84,7
Кама (в 0,5 км выше устья Чусовой)	—	21,2	3,2	19,0
Кама (у Гремячки, правый берег)	2	16,4	1,9	—
Кама (против Мотовилихи, левый берег)	15	48,3	6,1	77,0
Кама (ниже острова, против Мото- вилихи, левый берег)	18	48,3	7,4	78,6
Кама (ниже острова, против Мото- вилихи, правый берег)	18	18,4	3,3	21,4

перемешивание происходит несравненно быстрее, чем на больших. Через 12 км после слияния р. Оредеж с р. Лугой, у с. Толмачево 26/VII 1945 г., несмотря на различие минерализации воды этих рек, наблюдалось почти одинаковое содержание HCO_3' (рис. 33). То же самое отмечает Долгов относительно вод рр. Сухоны и Вологды, при примерном соотношении их расходов как 4:1. Полное смешение в этом случае достигается уже через 300 м.

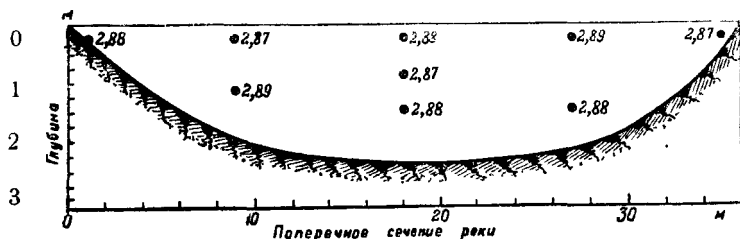


Рис. 33. Содержание HCO_3' (мг/л) в воде р. Луги по поперечному сечению.

Изучение неоднородности химического состава речных вод после впадения притоков с иным составом воды представляет один из путей для выяснения распределения вод притока в реке, что представляет научный, а часто и чисто практический интерес при познании динамики речного потока.

Гидрохимическая характеристика рек СССР

Рассмотрим кратко химический состав воды рек СССР и его изменение по территории. В табл. 39 приведен химический состав воды главнейших рек СССР, а на рис. 34 изображена гидрохимическая карта, составленная в Государственном гидрологическом институте на основании данных сети Гидрометслужбы по составу воды в межень по 523 рекам.

Для большинства рек СССР характерна принадлежность их воды к гидрокарбонатному классу (79,5%), причем площадь, занимаемая их бассейнами, может быть ориентировочно оценена в 83,5% от всей площади СССР. По катионному составу воды рек гидрокарбонатного класса относятся почти исключительно к группе кальциевых вод (94,7%), что объясняется преобладанием Ca^{++} над Mg^{++} в породах и почвах. Воды натриевой группы этого класса встречаются очень редко (3,1%) и приурочены преимущественно к районам Средней Азии и Западной Сибири.

Среди вод карбонатного класса наибольшее распространение имеют воды малой минерализации (71,2% площади), которые занимают северную половину Европейской территории СССР и Западной Сибири и значительную часть территории Центральной и Восточной Сибири. Их распространение повсеместно совпадает с залеганием почв тундры и подзолистыми почвами северных лесных зон, которые бедны растворимыми солями и обогащают воду органическими веществами, а на востоке значительная часть этой территории относится, кроме того, к зоне вечной мерзлоты.

Значительно меньшую распространенность (22,7%) имеют воды средней минерализации, занимающие почти всю среднюю полосу Европейской части СССР. Несколько возросшая минерализация этих вод определяется серыми подзолистыми почвами лесостепи и подстилающими их отложениями меловой, каменноугольной и девонской систем.

Еще меньший размер площади занимают реки с повышенной минерализацией (5,75%), которые распространены преимущественно на юге Европейской территории СССР и Украины. Эти воды дренируют типичные тучные черноземы, часто залегающие на плотных карбонатных породах с многочисленными вкраплениями солодей. Литологический состав пород характеризуется морскими отложениями третичной и меловой систем. Сильно минерализованные гидрокарбонатные речные воды очень редки.

Химический состав вод некоторых важнейших рек СССР

№ п/п.	Река и пункт	Дата	мг/л							‰ мг экв					
			Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl [']	Сумма ионов	Ca ⁺	Mg ⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl [']
1	Сев. Двина (д. Звоз)	27/VIII 1946	41,4	9,4	13,4	122	47,1	14	247	30,7	11,4	7,9	29,7	14,5	5,8
2	Печора (с. Усть-Цильма)	19/VI 1941	4,6	2,1	3,2	24,4	2,6	3,0	40	21,7	16,0	12,3	37,7	4,7	7,6
3	Великая (с. Пятоново)	8/VI 1946	21,0	0,3	9,5	71,6	3,6	5,2	111	35,8	0,9	13,4	42,0	2,7	5,2
4	Нева (с. Ивановское)	9/VII 1946	8,0	1,2	3,8	27,5	4,5	5,8	48,8	30,8	7,6	11,6	34,6	6,9	8,5
5	Волхов (г. Новгород)	29/VI 1938	27,4	5,8	20,8	80,4	13,3	38,4	186	25,5	8,9	15,6	24,6	5,2	20,2
6	Южн. Буг (с. Александровск)	30/III 1939	63,2	18,3	12,5	268,4	24,5	9,8	397	30,4	14,4	5,2	42,4	9,9	2,7
7	Днепр (с. Разумовка)	27/VIII 1938	55,7	11,8	2,3	195,2	12,9	9,2	287	36,1	12,6	1,3	41,5	5,1	3,4
8	Десна (г. Чернигов)	4/VIII 1939	64,0	7,7	8,7	231,8	14,1	3,9	330	38,0	7,5	4,5	45,1	3,6	1,3
9	Дон (с. Аксайская)	4/VII 1939	82,0	18,0	52,2	260,0	112	44,0	568	26,2	18,8	14,4	27,2	14,8	8,0
10	Сев. Донец (с. Усть-Белокалитвин- ская)	31/VIII 1939	114,0	17,9	116,3	246,4	163	171,5	829	23,3	6,0	20,7	16,5	13,8	18,7
11	Кальмиус (с. Саргана)	11/VIII 1939	173,0	51,5	169,0	268,0	480,0	210,0	1351	21,3	10,5	18,1	10,8	24,7	14,6
12	Кубань (х. Тиховский)	20/VII 1938	37,0	3,0	12,0	108,0	18,0	17,0	195	35,7	4,6	10,1	30,6	6,6	12,8
13	Волга (г. Вольск)	21/VIII 1940	80,4	22,3	12,5	210,4	112,3	19,9	458	31,7	14,4	3,9	27,2	18,4	4,4
14	Ока (г. Муром)	13/VIII 1940	58,8	11,8	18,3	34,5	10,8	4,6	138,8	32,0	10,6	7,3	34,5	10,8	4,6
15	Москва (с. Татарово)	Среднее за 10 лет 1914—1926	61,5	14,2	23	250,7	5,6	2,3	358,5	35,5	13,5	1,0	47,4	1,25	1,25
16	Сура (с. Козловка)	2/IX 1940	115,6	18,2	2,5	221,4	169,6	9,0	536	38,8	10,1	1,1	24,4	23,7	1,7
17	Кама (с. Чистополь)	6/IX 1940	82,2	21,0	10,3	190,3	132,0	13,5	449,3	32,9	13,8	3,3	25,0	22,0	3,0
18	Чусовая (д. Шелыги)	26/IX 1940	52,3	11,6	18,5	170,8	44,5	15,0	312,7	31,5	11,4	7,1	33,7	11,2	5,1
19	Белая (г. Уфа)	2/IX 1940	114,0	25,0	17,0	272,1	166,9	18,0	613	33,7	12,2	4,1	26,4	20,6	3,0
20	Вятка (г. Киров)	18/IX 1940	33,6	9,3	24,8	186,0	7,4	8,0	269	24,5	11,1	14,4	44,4	2,2	3,3
21	Урал (г. Чкалов)	12/VIII 1940	106,2	27,4	11,0	265,4	156,1	14,2	580	33,2	14,1	2,7	27,2	20,3	2,5
22	Эмба (ур. Дюссюке)	31/V 1941	165,7	46,7	333,2	245,9	345,5	504,6	1641	16,3	7,5	26,2	7,9	14,1	28,0
23	Терек (с. Каргалинская)	26/IX 1939	89,9	18,6	21,2	216,9	123,4	24,9	495	31,8	11,2	7,0	26,0	18,9	5,1
24	Калаус (с. Петровское)	25/VII 1939	303	379	1769	378	352,7	1548	7904	16,2	12,6	31,2	2,5	29,8	17,6
25	Кура (с. Сальяны)	24/VII 1941	47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3	382	22,1	15,1	12,8	26,1	13,9	10,0
26	Сыр-Дарья (кишл. Кок-Булак)	14/VII 1940	105,8	1,2	1,2	153,1	105,3	35,9	403	48,6	0,9	0,5	23,1	20,2	6,7
27	Аму-Дарья (г. Турт-Куль)	VII 1940	89,5	3,2	11,4	140,4	78,9	45,4	369	42,8	2,5	4,7	22,0	15,7	12,3
28	Пяндж (с. Такой)	15/VII 1940	59,6	3,2	2,9	140,4	39,5	8,6	254	44,2	3,9	1,9	34,2	12,2	3,6
29	Зеравшан (устье Фаи-Дарья)	15/VII 1940	41,4	3,2	9,4	102,3	36,2	10,8	203	37,8	4,8	7,4	30,6	13,8	5,6
30	Нура (с. Романовское)	2/VII 1940	38,6	38,0	132,5	124,6	145,6	172	651	9,7	15,7	24,6	10,3	15,3	24,4
31	Обь (г. Новосибирск)	21/VIII 1940	24,3	5,4	0,4	85,6	13,0	—	129	36,3	13,1	0,6	42,0	8,0	—
32	Бия (г. Бийск)	17/X 1942	18,0	4,8	6,9	78,0	10,7	3,2	121	28,3	12,3	9,4	40,3	6,9	2,8
33	Иртыш (г. Омск)	25/VII 1940	24,5	4,7	0,1	79,3	15,3	3,4	127	38,1	11,5	0,1	37,6	9,9	2,8
34	Ишим (г. Акмолинск)	24/VII 1940	81,5	77,3	13,0	124,0	386,7	529	1212	8,1	12,7	29,2	4,1	16,1	29,8
35	Лена (с. Кюсюр)	8/IX 1940	18,0	3,8	18,8	66,4	21,2	15,2	143	22,9	7,9	19,2	27,8	11,2	11,0
36	Енисей (г. Красноярск)	20/IX 1936	19,3	4	1,5	73,2	4	2,6	104,6	35,5	12,2	2,3	44,4	3,0	2,6
37	Яна (г. Верхоянск)	15/VII 1927	8,2	2,1	0,5	31,7	2,8	1,5	46,8	33,3	14,2	2,5	41,7	5,0	3,3

Реки относящиеся к сульфатному классу, сравнительно малочисленны (15,1‰ от всех рек) и занимают площадь около 3‰ от всей площади СССР. К ним относятся реки Приазовья и частично Донбасса, ряд рек Северного Кавказа и реки некоторых районов Казахстана и Средней Азии. В других районах сульфатные воды встречаются изредка в отдельных местах. Генетически сульфатные воды связаны преимущественно с морскими отложениями пермо-триасовой и особенно третичной систем, содержащих гипс. Содержание сульфатов в воде рек Донбасса, кроме того, повидимому, обусловлено стоком промышленных и шахтных вод, связанных происхождением с отложениями каменноугольной системы.

К сульфатному классу весьма близки и воды основных водных магистралей Средней Азии — рр. Аму-Дарья и Сыр-Дарья, в которых, как уже указывалось, содержание сульфатного иона настолько велико, что в некоторые периоды он является преобладающим над другими анионами. По составу катионов, в водах сульфатного, так же как и гидрокарбонатного, класса преобладает кальций (58,2‰), затем Na (35,4‰) и Mg (6,4‰). Рост Na относительно Mg в водах сульфатного класса можно объяс-

нить тем, что воды этих групп по происхождению связаны с обменной адсорбцией Ca⁺⁺ в воде на Na и Mg в породах, при которой наиболее легко выделяется Na. Кроме того, иногда в засушливых районах преобладание Na⁺ над Mg⁺⁺ в сульфатных водах объясняется непосредственным растворением Na₂SO₄.

По величине минерализации, вода рек S-класса значительно превосходит воды C-класса. Сульфатные воды со слабой и средней минерализацией встречаются в реках сравнительно редко. Наиболее характерной минерализацией для вод этих рек является повышенная. В отдельных случаях наблюдается повышение до 3—5 г/л.

Реки, вода которых относится в хлоридному классу, встречаются еще более редко. Из 523 рек к этому классу относятся только 28, занимающих 5,9‰ площади СССР. Они встречаются примерно в одном районе: от нижнего течения р. Воли к востоку до верховьев р. Оби. В отношении состава катионов для вод Cl-класса характерным является преобладание Na⁺ над другими катионами, что стоит в связи с генезисом вод этого класса, обусловленного растворением NaCl. Воды же групп Cl^{Mg} и Cl^{Ca} являются метаморфическими и не характерны для таких

мало минерализованных вод, какими обладают реки, так как вытеснение из пород Ca^{++} и Mg^{++} ионом Na может происходить только при значительном преобладании последнего над первыми.

Из больших рек к хлоридным водам близки воды рр. Лены и Аму-Дарьи, в которых в зимний период содержание Cl' преобладает над HCO_3' . Реки Cl -класса отличаются относительно высокой минерализацией воды. Мало минерализованные реки этого класса встречаются очень редко. Большей частью воды их обладают повышенной минерализацией, а иногда и очень высокой. Так, например, р. Тургай (центральный Казахстан) имеет общую минерализацию до 19 г/л.

По типам вод, определяемых соотношениями между ионами, для большинства рек (62,5%) характерна принадлежность к 2-му типу. Воды 3-го типа встречаются преимущественно у рек с повышенной и высокой минерализацией воды и особенно у относящихся к Cl -классу.

Рассматривая последовательность изменения состава воды рек СССР, можно заметить закономерную изменяемость характера химического состава воды с ростом ее минерализации: в составе анионов увеличение сначала содержания SO_4'' , а затем Cl' , а в катионном составе переход от Ca^{++} к доминирующему содержанию Na^+ . Одновременно с ростом минерализации наблюдается более частая встречаемость вод 3-го типа по сравнению с остальными. Эта закономерность уже констатировалась выше, когда наблюдалось повышение минерализации воды при росте роли подземного питания.

В величине ионного состава воды рек по территории СССР также намечается определенная тенденция — нарастание ее по большей части территории, с севера к югу, при одновременной смене вод C -класса на воды S - и Cl -класса.

Это обстоятельство не является случайным, а есть следствие сложившихся для территории СССР климатических, геологических и почвенных условий, а именно: значительная влажность климата, бедность солями ледниковых отложений, преобладание тундровых и подзолистых почв и обширность зоны вечной мерзлоты в северных районах. В противоположность этому, количество осадков к югу падает, сухость климата возрастает, почвы севера сменяются черноземами и каштановыми почвами, богатыми Ca , на поверхность из-под ледниковых отложений выходят породы, богатые растворимыми солями, и, наконец, на юго-востоке этот комплекс условий создает солончаковые почвы, засоляющие соприкасающиеся с ними воды. Таким образом, наблюдающаяся гидрохимическая зональность в основном совпадает с чередованием географических ландшафтных зон.

Солевой сток рек

Взаимодействуя с породами и непрерывно растворяя составные их части, речные воды выносят в океан и озера большое количество растворившихся минеральных веществ. Несмотря на кажущуюся малую минерализацию пресных речных вод, величина выноса минеральных веществ, при большом размере материкового стока, представляет очень большую величину. Годовой вынос различных ионов реками в океан (при стоке по Восту в $30\,000\text{ км}^3$) может быть примерно охарактеризован следующими цифрами (табл. 40).

Таблица 40

Количество ионов, выносимых реками в океан (по Ф. В. Кларку)

Ионы	Вынос ионов, т	Ионы	Вынос ионов, т
Na^+	258 357 000	Cl'	155 350 000
K^+	57 982 000	SO_4''	332 030 000
Ca^{++}	557 670 000	CO_3''	961 300 000
Mg^{++}	93 264 000	NO_3'	24 600 000

Эти числа являются весьма ориентировочными, так как более точный подсчет выноса солей реками был пока еще затруднен из-за малой изученности химического состава воды рек и его изменений в течение года.

Для вычисления количества выноса того или иного иона рекой в секунду достаточно умножить величину расхода реки ($\text{м}^3/\text{сек}$) на содержание иона в мг/л , чтобы получить вынос его в г/сек :

$$P = Q \cdot C.$$

В табл. 41 приведены величины секундного выноса солей р. Волгой у г. Саратова в меженный период (считая расход в $4000 \text{ м}^3/\text{сек}$).

Таблица 41

Вынос различных ионов р. Волгой у г. Саратова

Ионы	Содержание, мг/л	Содержание, г/м^3	Вынос, кг/сек
Ca ⁺⁺	63	63	252
Mg ⁺⁺	13	13	52
Na ⁺	10	10	40
HCO ₃ [']	175	175	700
SO ₄ ^{''}	74	74	296
Cl [']	16	16	64

В течение секунды р. Волга выносит в летнее время около 1400 кг солей. Однако было бы очень грубым расчетом вычислить на основании полученного секундного выноса годовой вынос солей.

Выше было видно, как сильно отличается содержание ионов в разное время года, поэтому подобный расчет никак не может служить мерой характеристики выноса иона в течение года, а должен быть перечислен соответственно изменениям его содержания в разные сезоны года.

Обычно величины расхода реки бывают известны даже за каждый день, в то время как количество анализов воды ограничено. Как минимум, можно ориентировочно подсчитать годовой вынос ионов по трем анализам, отнесенным к следующим сезонам: зимний период, весеннее половодье и летняя межень. Для этого суммируют произведения величин стока за данный период на содержание иона. При наличии большого числа анализов за один и тот же год, следует найти величины содержания ионов за каждую декаду (или лучше, если позволяет число анализов, за каждый день) по составленному графику зависимости: концентрация — время. Тогда годовой вынос солей будет складываться из суммы выноса солей за данные промежутки времени.

Для точного подсчета выноса солей за данный год, при наличии ряда анализов, можно также построить график, на осях ординат которого отложен суточный вынос солей, а на оси абсцисс — время. Измерение площади между кривой и осью абсцисс или суммирование снимаемых с графика величин ежесуточных выносов дают возможность подсчитать величину годового выноса солей.

Годичный сток, а следовательно, и вынос солей неодинаковы в разные года, поэтому было бы ошибочно для нахождения выноса солей за другой год, соответственно величине годичного стока этого года, уменьшить или увеличить найденный годовой вынос солей. Хотя вынос солей и пропорционален стоку, но концентрация солей находится в обратной зависимости от него. Средний многолетний вынос солей выражается произведением величины выноса солей за средний по водности год на объем среднего многолетнего стока.

Другой путь для подсчета многолетних величин выноса солей открывает установление зависимости между содержанием иона (или общего количества их) и величиной расхода. Если, имея анализы по сезонам за один и лучше несколько лет, установить

Среднегодовые многолетние (за 25 лет) величины выноса ионов р. Доном,
ст. Аксайская (1910—1936 гг.)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	За год
Средний многолетний сток 10 ⁶ м ³	932,91	771,3	2 485,6	6 977,7	8 364,6	2 170	1 017,2	827,6	699,4	717,8	800,9	906,9	26 730
Cl ⁻	47 729	42 200	68 980	93 360	105 770	65 890	50 654	45 101	42 638	42 828	43 416	40 872	638 000
SO ₄ ²⁻	69 908	66 270	119 310	181 420	167 200	109 590	74 260	64 550	57 380	58 860	62 470	71 550	1 103 000
HCO ₃ ⁻	219 040	324 140	474 750	905 900	1 104 100	425 300	235 000	197 800	170 800	175 900	191 400	22 530	4 407 000
Ca ²⁺	65 250	111 700	139 200	286 100	334 500	123 400	70 190	60 410	53 180	54 550	58 470	67 680	1 425 000
Mg ²⁺	17 710	17 780	32 310	55 820	66 920	30 380	18 310	16 550	15 400	15 790	16 020	18 370	321 000
Na ⁺ + K ⁺	37 284	34 269	59 024	41 870	41 820	51 820	38 650	35 550	32 830	33 740	34 440	37 710	485 000
Сумма ионов	456 921	496 359	896 204	1 621 201	1 820 110	811 380	486 764	420 000	372 288	381 608	406 216	258 712	8 328 000

графическую или аналитическую зависимость между расходом Q и содержанием иона C (стр. 89), то, допуская существование этой зависимости и в прошлые годы, что в первом приближении за не слишком большой промежуток времени, видимо, так и есть, можно рассчитать по имеющимся расходам воды содержание ионов за прошлые годы. Конечно, данный расчет уступает по точности расчету непосредственно по данным анализа, но он дает более правильные данные, чем величины выноса, полученные при использовании данных о расходе и содержании ионов за разные годы.

В табл. 42 приводятся данные подсчета многолетнего (1910—1936 гг.) выноса различных ионов р. Доном у станицы Аксайской, произведенные по этому методу автором в 1940 году.

Как видно из данных таблицы, вынос ионов в течение года распределяется неравномерно. Хотя в весенний паводковый период содержание солей наименьшее, но благодаря большому размеру стока в половодье на этот период приходится больше половины всего годового выноса солей. Так, для р. Дона за четыре весенних месяца — март, апрель, май, июнь — выносятся 5 149 000 t солей, т. е. 61% всего годового выноса. Это обстоятельство заставляет уделять при подсчете выноса солей весеннему периоду большое внимание.

Величина выноса растворенных солей различными реками в моря весьма разнообразна. Так, по подсчетам автора, главные реки Европейской части СССР выносят в море следующие количества солей (в $10^6 t$, с пересчетом HCO_3' на CO_3''):

Онега	1,1	Южн. Буг	0,63
Сев. Двина	17,3	Днепр	8,63
Мезень	1,26	Дон	6,19
Печора	5,5	Волга	45—50
Нева	2,87	Урал	3,32
Днестр	3,04		

ГЛАВА V.

ГИДРОХИМИЯ ОЗЕР

Из разбиравшихся выше условий, определяющих химический состав воды, для специфики озера как водоема особенное значение имеет наличие или отсутствие из него стока. Это обстоятельство определяет величину минерализации воды, а в ряде случаев и характер химического состава воды озера. В свою очередь, наличие стока из озера будет зависеть от рельефа местности и особенно от климатических условий.

Допустим, что при наличии впадины в рельефе, благоприятствующей накоплению воды, количество выпадающих осадков в данной местности таково, что сток в озеро превосходит испарение с поверхности озера. Тогда, если инфильтрация в грунт невелика, при создавшемся стоке из озера постоянный водообмен будет поддерживать солевое равновесие в системе приток (поверхностный и подземный) — озеро — сток в некотором более или менее стабильном положении, и минерализация воды самого озера будет невелика.

Теперь допустим, что в результате изменения климатических условий потеря воды в озере на испарение превосходит сток в него или будет равна ему. В этом случае с прекращением стока в озеро начинает происходить аккумуляция вносимых притоками солей, и минерализация воды озера повышается.

Превращение озера в бессточное может в некоторых случаях произойти и под влиянием других причин. Например, в результате геологических причин от оз. Иссык-Куль, некогда имевшего сток через Буамское ущелье, произошло отъединение главного притока р. Чу, и озеро, бывшее некогда пресным, прогрессивно осолоняется, являясь в настоящее время солоноватым водоемом. Следовательно, озера за редким исключением, в зависимости от наличия у них стока, подразделяются

Химический состав воды некоторых крупных озер мира

Озеро	Дата	мг/л						‰ мг-экв						Сумма ионов, мг/л	Источник
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl ['] +Br [']	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl ['] +Br [']		
Байкал (поверхность)	21/VIII 1925	15,2	4,2	6,1	59,2	4,9	1,8	28,1	13,0	8,9	43,3	4,5	2,2	91,4	А. Г. Франк-Каменецкий
" глуб. 1000 м		15,2	4,4	4,9	58,6	4,4	2,0	29,2	13,9	6,9	43,2	4,1	2,7	89,5	"
Ладожское (поверхность)		7,1	1,9	8,6	40,2	2,5	7,7	18,8	8,6	22,6	35,5	2,7	11,8	68	И. В. Молчанов
Телецкое (поверхность)	—	12,4	2,1	1,73	48,6	2,8	0,8	36,5	10,0	3,5	45,5	3,4	1,1	68,43	С. Г. Лепнева
Онежское	26/IX 1935	54,2	1,6	1,5	20,4	1,3	1,5	26,3	16,3	7,4	41,3	3,7	5,0	30,2	И. В. Молчанов
Севан	12/VIII 1928	33,9	55,9	77,3+ 21,4	414,7	16,9	62,9	8,0	21,7	20,3	38,2	1,9	9,9	662	С. Я. Ляттн
Чудское	1/IX 1934	23,9	5,2	11,5	112,8	4,0	5,2	28,6	10,3	11,0	44,5	1,9	3,6	162,6	А. А. Соколов
Валдайское	28/VIII 1946	29,1	3,3	3,5	100,6	4,3	4,2	39,0	7,3	3,8	44,4	2,4	3,2	145,0	О. К. Соколова
Мичиган (США)		26,2	8,26	4,74	58,3	7,1	2,72	30,1	15,6	4,3	44,7	3,5	1,8	107,32	Ф. В. Кларк
Гурон (США)		24,1	7,03	4,43	51,1	6,23	2,61	30,8	14,9	4,3	44,8	3,4	1,8	95,5	"
Эри (США)		31,2	7,65	6,54	59,5	13,1	8,77	33,8	11,5	4,7	39,5	5,4	5,1	127	"
Женевское		42,3	3,39	4,22	51,4	40,5	0,79	41,1	5,4	3,5	33,3	16,3	0,4	142,6	"
Цюрихское		41,1	7,2	5,1	72,9	11,1	0,83	36,1	10,4	3,5	45,3	4,3	0,4	138,23	"
Балатон (Австрия)		45,3	65,7	48,2	197	110	15,2	12,0	28,6	9,4	35,4	12,3	2,3	481,4	"
Манганайка (Африка)		15—20	36—42	24—28	150—128	15—47	34—38								
Балхаш	19/VIII 1941	25,7	164	694	443,8+ +48,9	893	574	1,4	15,6	33,0	10,3	21,5	18,2	2843,4	В. Д. Коншин
Ута (США)		67	86	252	108	380	337	7,9	16,9	25,2	8,6	18,8	22,6	1 230	Ф. Д. Кларк
Иссык-куль		114	294	1475	240	2 115	1 585	3,1	13,0	33,9	2,1	23,8	24,1	5 823	В. П. Матвеев
граммы в 1 кг															
Луку-Сан (Румыния)		0,23	1,25	18,42	0,16	21,53	16,38	0,7	6,0	43,3	0,3	24,5	25,2	57,97	Ф. В. Кларк
Гокхама (Иран)		1,9	1,9	96,9	—	3,4	154,3	1,1	1,9	47,0	—	0,8	49,2	258,4	"
Мертвое море (поверхность)		9,09	25,52	25,94	—	0,49	126,52 +4,57	6,3	29,0	14,7	—	0,1	48,3+1,6	192,13	"
" (глуб. 300 м)		17,26	43,4	18,7		0,52	174,9 +7,09	8,3	34,5	6,1+1,1	—	0,1	49,0+0,9	261,87	"
Таменгикаси (Чили)		0,03	1,73	108,6	6,2	26,5	143,9	0	1,5	48,5	2,1	5,7	42,2	286,96	"
Сакское	1/VIII 1931	1,0	5,43	35,7	0,24	7,62	61,3	1,8	11,6	37,1	0,2	4,2	45,6	111,29	Н. С. Курнаков
М. Богатское		0,21	19,2	97,3	1,92+ +0,72	95,2	137,8	0,1	13,7	36,2	0,3	17,0	32,7	352	"
Эбейты (Кулунд. степь)	12/VIII 1939	0,2	6,5	92,23	0,4	79,3	102,5	0,1	5,9	44,0	0,1	18,1	31,8	281,13	
Карабогаз-гол		0,29	19,9	81,2	—	46,9	142,5	0,2	16,1	33,7	—	9,8	40,2	280,8	В. С. Егоров
Б. Соленое (США)		0,55	7,15	96,6	—	8,5	152,7	0,3	6,2	43,5	—	4,1	45,9	265,5	"
Кучук	29/VIII 1938	0,5	11,2	82,3	0,5	44,5	121,6	0,3	10,5	39,2	0,4	10,6	39,3	260	Е. А. Разумовская

на пресные озера и озера с повышенной минерализацией (солончатые и соляные озера). Именно поэтому озера с повышенной минерализацией наблюдаются в зонах с засушливым климатом, а в районах с избыточной влажностью, за исключением особых случаев, не наблюдаются соляных озера. Образованию соляных озера особенно способствует континентальный климат, с резкими колебаниями температуры воздуха, недостатком влаги, жарким, сухим летом с сильными ветрами и холодной зимой.

Величина минерализации воды озер земного шара колеблется в чрезвычайно широких пределах. Как видно по данным, приводимым в табл. 43, встречаются озера с водой, по минерализации почти равной дистиллированной воде (30 мг/л), и озера с насыщенной солями рапой (350 г/кг).

Вследствие этого разделение озер по величине минерализации является затруднительным и может быть проведено лишь в широких весьма условных рамках. Несмотря на приведенные выше градации деления природных вод по величине минерализации, за верхнюю границу солончатых озер принята минерализация воды в 35‰, а озера с водой большой минерализации относят к соляным озерам.

А. ПРЕСНОВОДНЫЕ И СОЛОНЧАТЫЕ ОЗЕРА

Состав воды

Химический состав пресных и солончатых озер можно грубо подразделить на четыре группы ингредиентов, которые хотя и тесно связаны между собой в общий гидрохимический комплекс, но часто изучаются отдельно. К первой относятся ионы, составляющие основу минерализации воды: HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ . Ко второй относятся ионы, тесно связанные с органическими процессами в водоеме, так называемые биогенные элементы: NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , соединения P и Si во всем их многообразии и до некоторой степени Fe. К третьей группе относятся растворенные газы, главным образом O_2 и CO_2 , а также связанная с последним величина pH. К четвертой группе относятся прочие элементы расщепления. Разумеется, подобное деление весьма условно, и, например, содержание CO_2 и H⁺ нельзя рассматривать отдельно от HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Минерализация воды имеющих сток озер, как видно из данных, приведенных в табл. 43, обычно не превышает 200—300 мг/л. Особенно мала она у больших озер, как, например, Байкал, Ладожское, Онежское, Телецкое, и других озер, в воде которых сумма ионов не превышает 60—100 мг/л. Значительно выше она у солончатых озер, и, например, у озера Иссык-Куль сумма ионов достигает 5,82 г/кг.

При рассмотрении рек уже отмечалась зависимость состава воды от физико-географического окружения; она полностью сохраняется и для озера, химический состав воды которого тесно связан с составом воды притоков и питающих озеро подземных вод, и, очевидно, генетически определяется всем комплексом физико-географических условий, характеризующих бассейн водосбора озера. Поэтому по химическому составу вода пресных озер очень сходна с составом воды рек. Так же как и в реках, преобладающими ионами в воде озер являются большей частью HCO_3^- , Ca^{2+} и Mg^{2+} . Ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ и K^+ присутствуют в большинстве пресных озер лишь в очень малых количествах.

Наиболее изученными в озерах, в противоположность рекам, являются растворенные газы, режим которых в озере весьма показателен в отношении протекания как физических, так и биологических процессов. Значительное внимание уделяется и биогенным элементам, определяющим условия развития жизни организмов в водоеме. Лучшая изученность этих двух групп ингредиентов химического состава воды озера объясняется, кроме того, с одной стороны, более ясно выраженным режимом, чем у ионов, с другой, — тем, что озера изучались, особенно первое время, главным образом с гидробиологическими и рыбохозяйственными целями, для которых наиболее интересными были именно эти группы ингредиентов.

Содержание биогенных элементов в воде озера, также как и в большинстве незагрязненных естественных водах, очень невелико и практически мало влияет на величины общей минерализации воды. Содержание NO_3^- обычно значительно ниже 1 мг/л , NO_2^- — $0,05 \text{ мг/л}$, а P — $0,1 \text{ мг/л}$. В несколько больших количествах встречается Si (несколько мг/л), количество которого, особенно в очень мало минерализованных озерах, составляет значительный процент в величине общей минерализации воды. Содержание железа колеблется, в зависимости от условий, в широких пределах и может достичь нескольких десятков мг/л .

Прочие ингредиенты если и присутствуют в воде озер, то в ничтожных количествах. Так, например, можно отметить, что, по исследованиям Д. П. Малюга, в воде оз. Байкал содержится Co^{++} $0,0023 \text{ мг/л}$, Ni^{++} — $0,005 \text{ мг/л}$, Cu^{++} — $0,006 \text{ мг/л}$. Еще меньшие количества этих металлов обнаружены в воде оз. Кара-куль, но в воде оз. Б. Чусовое (Урал) характерно несколько повышенное содержание тяжелых металлов, а именно Co^{++} — $0,010 \text{ мг/л}$, Ni^{++} — $0,032 \text{ мг/л}$ и Cu^{++} — $0,018 \text{ мг/л}$.

Специфическим для озер, в отличие от подземных вод и рек, является наличие часто значительной водной массы, поэтому для химического состава воды и всего гидрохимического режима озера большое значение имеют его размеры: глубины, объем и площадь. Большие озера аккумулируют мало минерализованные паводочные воды притоков, составляющих основную часть водного баланса озера, и тем самым способствуют, при прочих равных условиях, созданию в большую часть года меньшей минерализации воды по сравнению с малыми озерами, а также меньше подвержены сезонным изменениям ионного состава воды под влиянием притоков.

Кроме того, размер озера и связанный с ним термический режим в сильнейшей мере определяют интенсивность протекания биологических процессов, происходящих в озере. Развитие последних имеет большое значение для гидрохимического режима озера, особенно для газов и биогенных элементов. В свою очередь, развитие растительности и фауны озера, помимо температуры воды, зависит от общих физико-географических условий бассейна и состава воды. В малых хорошо прогреваемых водоемах с умеренной минерализацией и достаточным количеством питательных солей создаются оптимальные условия для развития живых организмов, и гидрохимический режим газов и биогенных элементов в сильнейшей мере зависит от протекающих биологических процессов. Чрезмерно малая минерализация воды и особенно малое количество питательных солей, большие глубины озера, а также интенсивность процессов гумификации в озере и его бассейне, наоборот, затрудняют развитие органической жизни. Вообще в небольших мало минерализованных озерах биологический фактор является одним из решающих в отношении особенностей гидрохимического режима озера.¹ С увеличением размера озера,

¹ Органическая жизнь озера, сильно влияющая на его гидрохимический режим, настолько зависит от химического состава воды, что последний является важнейшим критерием биологической классификации озер. Так, по известной классификации Тинемава, по питательности содержащихся в озере веществ различают три типа озер: олиготрофный (с малым количеством питательных веществ), характеризующийся обычно большими или средними глубинами, значительной массой воды ниже слоя температурного скачка, большой прозрачностью, цветом воды от синего до зеленого при незначительном количестве гуминовых веществ, малым количеством питательных веществ, изменчивым содержанием Ca^{++} , постепенным падением O_2 ко дну, вблизи которого вода в придонных слоях всегда содержит значительные количества O_2 (не менее $60-70\%$); евтрофный (с большим содержанием питательных веществ) — хорошо прогреваемое озеро (слой ниже температурного скачка очень невелик), прозрачность невелика, цвет воды от зеленого до бурого, дно устлано богатым органическим веществом — илом, вода богата Ca^{++} и питательными солями, содержание O_2 резко падает ко дну, где оно часто исчезает совершенно; дистрофный (бедный питательными веществами) — заболоченные озера с небольшой прозрачностью и желтым или бурым от большого содержания гуминовых веществ цветом воды. Минерализация воды мала, содержание O_2 пониженное из-за расхода его на окисление гуминовых веществ и взвешенных веществ.

Весьма близка к классификации Тинемава классификация Наумана, в которой химическому составу воды отведена еще большая роль.

а также при увеличении минерализации воды его роль уменьшается, и вместо биологических начинают преобладать в первом случае физические, а во втором случае — физико-химические процессы.

Неоднородность состава воды озера

Химический состав воды озера, так же как и реки, не является однородным во всей своей массе, а в зависимости от условий может быть в той или иной мере различным в отдельных частях озера и на разных глубинах. Причиной химической неоднородности озера является, с одной стороны, различие между составом воды впадающих притоков, а также грунтового питания с составом воды озера; с другой, физические, химические и биологические процессы, происходящие в водной массе самого озера.

Состав воды впадающих в озеро притоков, из-за неоднородных физико-географических условий их бассейнов, неодинаков, в результате чего химический состав воды отдельных участков озера под действием впадающих вблизи притоков может отличаться от остальной массы озера. Степень неоднородности озера будет при этом зависеть от водоносности притока, величины (глубина, площадь), формы озера и от того, насколько отличается по химическому составу воды приток от озера. Существенное значение будут иметь также термическое состояние воды притоков и последовательность изменения температур воды в озере, а в случае солоноватого водоема соотношение

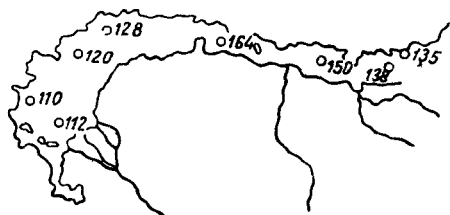


Рис. 35. Схематическая карта оз. Балхаш с нанесенными пунктами взятия проб воды (см. табл. 44).

минерализации воды притока и озера. Последние два обстоятельства (t° и $S^0/\text{о}$) будут определять условия перемешивания или слоистого распределения вод притока в водной массе озера.

Примером резкой неоднородности состава воды большого озера под влиянием притока, вследствие значительной разницы в составе воды и вытянутости озера,

Таблица 44

Изменение ионного состава воды озера Балхаш по длине
(в мг/л) (VII—VIII 1941 г., по В. Д. Коншину)

№ станции	CO_3''	HCO_3'	SO_4''	Cl'	Ca''	Mg''	$\text{Na}'+\text{K}'$	Сумма ионов
112	20,5	280,5	354	228	54,7	74,0	267	1 261
110	22,8	270,9	370	237	55,7	77,0	252	1 285
120	22,2	292,1	392	260	37,4	81,9	308	1 389
128	25,2	334,3	486	317	42,2	99	363	1 667
164	48,9	443,8	893	574	25,7	164	694	2 843
150	86,6	628,4	1 410	954	17,0	240	1 174	4 510
138	102,8	683,8	1 628	1 081	15,1	285	1 315	5 110
135	122,1	661,8	1 685	1 107	14,0	289	1 363	5 243

может служить опресняющее влияние р. Или на оз. Балхаш. Минерализация воды этого озера, из-за испарения, последовательно изменяется, возрастая по мере удаления от устья реки к востоку в четыре с лишним раза (табл. 44, рис. 35).

Другим примером может служить оз. Ильмень, — мелкий (около 4,5 м), хотя и имеющий большую площадь водоем. Впадение в него с разных сторон рек

с различной минерализацией (рр. Шелонь, Ловать, Мста) создает значительную неоднородность в составе воды, в результате чего в разных частях озера наблюдается вода с неодинаковой величиной минерализации. Так, по П. Ф. Домрачеву, в озере в 1924 г. в одно и то же время наблюдались следующие величины сухого остатка (мг/л).

Северная часть у истока р. Волхов 11/II	144,9
Средняя часть против д. Спас-Пископца 11/II	108,4
Северная часть против д. Козынево 28/III	114,2
Северная часть у устья р. Мста 28/III	139,2

В больших и глубоких озерах подобная неоднородность распределения воды притоков сказывается в меньшей степени. Однако даже в Ладожском озере, благодаря значительному отличию состава воды озера (68 мг/л) от впадающих притоков — рр. Волхова и Сяси (летом около 200 мг/л), замечается некоторое различие в составе воды. Так, И. В. Молчановым замечена в 1933—1934 гг. ясная

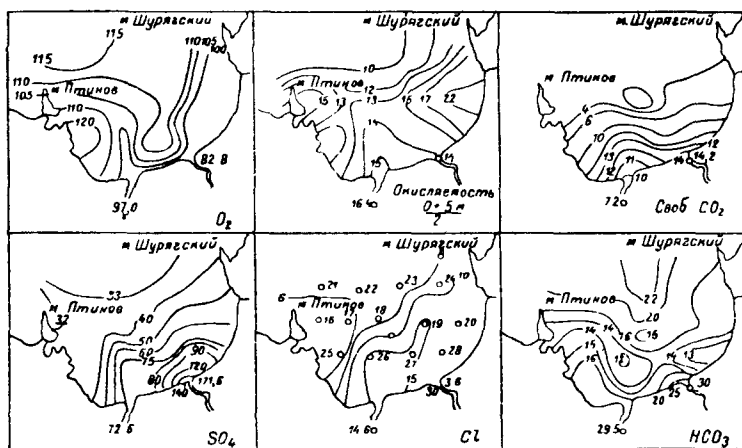


Рис. 36. Неоднородность распределения некоторых ингредиентов химического состава воды в южной части Ладожского озера (Волховская губа) (по И. В. Молчанову)

неоднородность для целого ряда ингредиентов в районе Волховской губы (рис. 36). Неоднородность, создаваемая водами р. Селенги, прослежена Г. Ю. Верещагиным и для Байкала.

Распределение воды притока в массе озера будет неодинаково в разные сезоны при различной температуре воды реки и озера, и устойчивость этой неоднородности будет определяться динамическими условиями водной массы озера, в первую очередь ветровыми течениями и условиями конвекционных циркуляций. Вообще же неоднородность в отношении солевого состава воды озера, как правило, значительно меньше, чем у реки, с одной стороны, благодаря лучшему водообмену озера, с другой — из-за меньшей протяженности озера.

Наибольшее отличие в химическом составе воды наблюдается в прибрежной зоне и обособленных заливах и губах, особенно если в них впадают реки.

Например, при штилевой погоде пресная вода р. Джаргалан, впадающей в восточную часть оз. Иссык-куль, благодаря более высокой температуре воды и значительной разнице в солёности с водой озера ($5,8\text{‰}$), растекается по поверхности Джаргаланского залива слоем в 1—2 м (табл. 45). При возникновении ветра, создающего в Иссык-куле мощные ветровые циркуляции, пресная вода быстро перемешивается с глубинной, и водная масса Иссык-куля, благодаря хорошему водообмену в озере, характерна высокой степенью однородности (табл. 46).

Для прибрежной зоны особенно характерно усиление влияния биологических процессов, сказывающихся на большем содержании органического вещества, более резких колебаниях в содержании O_2 , CO_2 , величинах pH и биогенных элементов.

Т а б л и ц а 45

Распределение t° , Cl' и O_2 в Джаргаланском заливе (оз. Иссык-куль) 28/VIII 1928 г.
(по В. П. Матвееву)

Глубина, м	t°	Cl , ‰	O_2 , мг/л
0	17,0	~0,1	~6,0
1	17,4	0,842	5,68
2	18,5	1,397	5,82
5	18,7	1,495	5,88
12,5	17,0	1 542	4,46

Т а б л и ц а 46

Распределение Cl ‰ по глубинам в озере Иссык-куль
(по В. П. Матвееву)

Глубина, м	9/VII 1928	19/IX 1932
0	1,584	1,584
10	1,597	1,584
25	1,594	1,584
50	1,597	1,583
100	1,597	1,584
200	1,598	1,586
300	1,599	1,586
400	1,593	1,586
500	1,595	1,587
600	1,597	—

В еще большей мере проявляется неоднородность в химическом составе воды на разных глубинах. Этому в сильнейшей мере способствует неравномерное распределение температур воды в течение большей части года с глубиной, в силу чего слои воды с различными плотностями затрудняют перемешивание водной массы озера. Как известно, озеро принято вертикально расчленять на три зоны: слой воды выше температурного скачка — эпилимнион, слой скачка — металимнион и слой ниже температурного скачка — гиполимнион. Эти зоны не являются строго стабильными, и толщина их, различная для разных озер, будет меняться в течение одного и того же сезона для одного и того же озера в зависимости от прогресса или охлаждения воды, а также интенсивности ветрового перемешивания.

Особенно заметна неоднородность на глубинах в содержании растворенных газов. Причинами этого являются, с одной стороны, различие температур воды, а следовательно, и растворимость газов, с другой, — неодинаковая интенсивность на разных глубинах процессов, обуславливающих появление и, наоборот, потребление O_2 и свободного CO_2 .

В глубоких озерах, для которых условия физико-географического окружения озера, а также относительно низкие температуры воды в течение значительного

периода года определяют незначительность протекающих биологических процессов, распределение O_2 по глубинам всецело зависит от температур. Например, в таких глубоких озерах, как Байкал, Ладожское, Иссык-куль, Телецкое (рис. 37), содержание O_2 летом изменяется с глубиной в соответствии с температурой воды.

Иная картина наблюдается в распределении газов в относительно мелких, хорошо прогреваемых озерах, при развитии в них богатой органической жизни. Для них типично резкое падение O_2 с глубиной, а в некоторых и полное исчезновение его у дна (рис. 38) и, наоборот, малое содержание CO_2 или полное отсутствие ее у поверхности при сильном возрастании ко дну.

Эта последовательность характерна не только для малых по площади озер, но и для больших, но мелких озер, как, например, Чудское озеро, в котором, по наблюдениям автора, содержание газов резко меняется летом с глубиной (табл. 47).

Причиной подобного распределения O_2 является то обстоятельство, что поступление O_2 происходит лишь в поверхностные слои воды (инвазия и фотосинтез в наиболее освещаемых и прогреваемых слоях воды), а процессы потребления протекают во всей толще озера. В результате преобладание в слое выше температурного скачка процессов, обогащающих воду O_2 , над процессами потребления, при хорошей к тому же его аэрации, определяют лучшую насыщенность этого слоя O_2 по сравнению с другими слоями озера. Глубина, до которой выделение O_2 в результате процессов фотосинтеза преобладает над его потреблением на окислительные

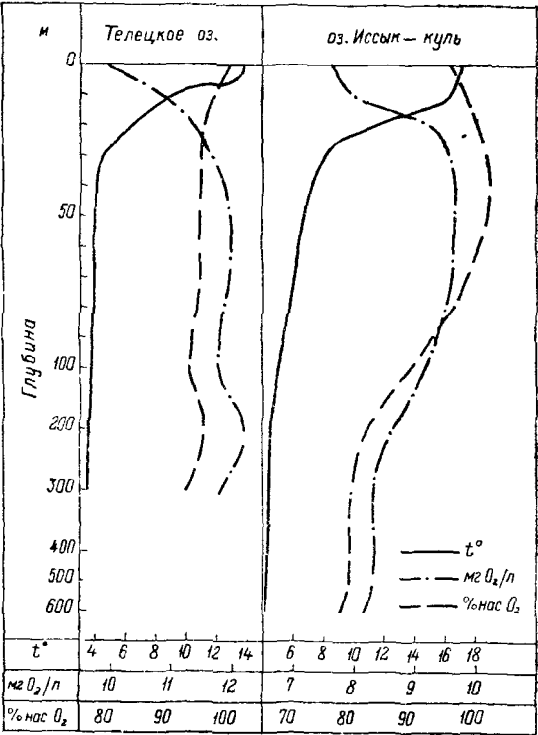


Рис. 37. Изменение содержания растворенного в воде O_2 с глубиной в крупных озерах: Телецком (16/VIII 1929 г.) (по С. Г. Лепиной) и Иссык-куль (по В. П. Матвееву).

Таблица 47

Изменение содержания газов и рН в воде Чудского озера с глубиной (срединная часть в 10 км от берега, 4/VII 1934 г.)

Глубина, м	O_2		CO_2 мг/л	рН
	мг/л	% насыщения		
0,4	10,08	104,4	Нет	8,42
5	9,70	100,9	"	8,42
7,5	9,66	100,0	"	8,32
8,5	7,19	71,8	6,5	7,2
9,0	5,67	55,4	7,3	7,2

процессы, определяется положением компенсационной точки фотосинтеза, глубина которой, в свою очередь, зависит от прозрачности и температуры воды. Слой, лежащий выше этой точки, очевидно, будет насыщен или даже пересыщен при достаточных условиях освещения кислородом. Слой же, находящийся ниже этой точки, в пределах эпилимниона, будет насыщен O_2 только при достаточной аэрации воды перемешиванием, а при возникшем в штиль стратифицировании всего слоя выше температурного скачка будет иметь дефицит O_2 .

В слое температурного скачка, в результате затрудненной перемешиваемости воды, а также благодаря ослаблению фотосинтеза, количество O_2 будет резко уменьшаться, даже несмотря на понижение (летом) t° воды и некоторое ослабление интенсивности процессов потребления O_2 на дыхание организмов и деятельность микроорганизмов, зависящих также, как и фотосинтез, от t° воды. Кроме

того, в слое скачка будет возрастать потребление O_2 на окисление накапливающихся здесь органических веществ, оседание которых на дно затруднено более значительным возрастанием плотностей воды в этом слое.

В слое ниже температурного скачка, при почти полном отсутствии в летний период поступления O_2 , окислительные процессы, наоборот, возрастают. Именно здесь, особенно в природных слоях, накапливаются отмирающие организмы и интенсивно протекает биохимический процесс минерализации органического вещества. Для озер, богатых органической жизнью, кроме того, имеет большое значение потребление O_2 на окислительные процессы в самом иле, в результате чего в слое, непосредственно прилегающем к иловой толще, наблюдается резкая микростратификация химических ингредиентов. Далее, по данным Л. Л. Россолимо и экспериментам С. И. Кузнецова, в по-

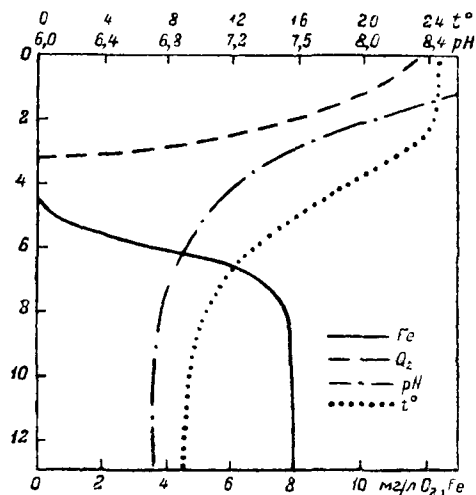


Рис. 38. Вертикальное распределение Fe , O_2 , pH и t° в конце летнего периода (3/VIII 1932 г.) на Белом озере (Косинские озера) (по В. С. Ивлеву).

добных озерах может происходить биохимическое потребление O_2 при окислении метановыми бактериями CH_4 и H_2 , выделяющихся из иловых толщ озера. Характерной чертой этих распространенных бактерий является то, что они могут жить при наличии органического вещества и при отсутствии CH_4 и H_2 (гетеротрофно). При наличии этих газов они переходят на автотрофное питание, используя при этом энергию окисления газов на построение органического вещества.

Источники появления и потребления CO_2 в озере будут те же самые, что и для O_2 , но направление их деятельности диаметрально противоположно.

Наконец, на неравномерность распределения газов в озере часто имеет большое влияние грунтовое питание, которое во многих мелких озерах может играть основную роль в образовании придонной стратификации.

Различное содержание O_2 по глубинам озера дает основание проводить типизацию озер по этому признаку; это делает, например, Тинеман по соотношению общего количества O_2 в гиполимнионе (H) и в эпилимнионе (E), находимых путем умножения среднего содержания O_2 в данном слое на объем слоя. Очевидно, чем выше соотношение H/E , тем озеро будет богаче O_2 .

Приведенные выше примеры изменения содержания растворенных газов с глубиной в глубоких и мелких озерах являются лишь крайними, противоположными по характеру случаями. Многообразие природных условий, разумеется, не ограничивается описанными типами, и встречается значительное число озер, имеющих промежуточный по характеру режим растворенных газов. Например, многие горные

озера, хотя и имеют небольшие глубины, но, вследствие условий своего окружения, бедны органической жизнью, и распределение O_2 в их воде зависит только от температуры.

Неоднородно содержание в озере и биогенных ингредиентов NO_3' , NO_2' , NH_4' , P и Si, количество которых в отдельных частях озера и на разных глубинах находится в зависимости от соотношения интенсивности происходящих процессов восстановления и минерализации органического вещества. В озерах с хорошо развитой органической жизнью в вегетационный период водная растительность полностью исчерпывает имеющиеся количества P и N, и в зонах интенсивного фотосинтеза их содержание часто равно аналитическому нулю. Одновременно с этим в придонных слоях протекает процесс минерализации отмирающих и опускающихся вниз организмов, и в результате его биогенные элементы в растворе регенерируются. Поэтому содержание биогенных ингредиентов в подобных озерах увеличивается от поверхности ко дну.

В озерах с мало развитой органической жизнью, в воде которых содержание биогенных элементов невелико, это распределение биогенных элементов мало заметно.

Содержание Si значительно больше в озерах, чем N и P, и обычно не доходит до нуля, но из-за усвоения его некоторыми водорослями (особенно диатомовыми) в распределении его наблюдается зависимость от интенсивности развития организмов. Поэтому содержание Si обычно возрастает ко дну в результате уменьшения его потребления и увеличения процесса распада организмов. Подобному распределению Si с глубиной способствует наличие в придонных слоях грунтовых вод с повышенным содержанием его, а также увеличение ко дну количества минеральных взвесей, выносимых притоками в озеро.

Особенно резкая стратификация наблюдается в содержании Fe, если оно присутствует в воде озера. Железо, выносимое в озеро притоками, будучи весьма нестойким в присутствии O_2 , быстро оседает на дно в виде гидроокиси, чему, по-видимому, немало способствуют бактерии (стр. 50). При отсутствии O_2 и достаточном количестве CO_2 в придонных слоях озера, что, как было видно выше, часто наблюдается в мелких озерах, железо переходит в раствор, распределяясь в придонных слоях озера. Наблюдаются озера, в которых при содержании сотых долей мг Fe/л в поверхностных слоях — в придонных оно возрастает до 30—40 мг/л (рис. 38 и 41). Значительную роль в резком повышении содержания Fe в придонных слоях играет грунтовое питание, при котором вода подземных ключей растекается по дну, создавая резкую неравномерность в содержании Fe.

Примерно такая же неоднородность, хотя и по другим причинам, наблюдается в содержании H_2S , который появляется в придонных слоях озера только при полном отсутствии O_2 и резкой стратификации температуры, устраняющей возможность перемешивания придонных слоев воды с более богатыми кислородом поверхностными слоями.

Из ионов основного солевого состава часто подвергаются стратификации HCO_3' и CO_3'' . При интенсивном фотосинтезе у поверхности, исчерпывающем всю свободную двуокись углерода, карбонатное равновесие сдвигается в сторону образования CO_3'' из HCO_3' (стр. 43). Однако количество CO_3'' при этом достигает, и то в поверхностных слоях, лишь нескольких мг/л и не является устойчивым. Содержание CO_3'' обычно не выходит за пределы эпиплимниона, и глубже, наряду с HCO_3' , присутствует CO_2 . В результате этого содержание HCO_3' становится несколько меньшим у поверхности. Так же как и для других ингредиентов, содержание HCO_3' часто увеличивается в результате подтока грунтовых вод.

Характер распределения по глубинам содержания CO_2 , а также HCO_3' и CO_3'' определяет в озерах изменение величины pH. В пресных озерах, при незначительности биологических процессов, pH на поверхности не повышается до 8,5, но в озерах с богатой органической жизнью, особенно у поверхности летом, pH может подниматься до 9 и выше при одновременной величине pH на глубине ниже 8—8,5.

Указанные неравномерности в содержании отдельных ингредиентов в озерах по глубинам могут быть еще более осложнены наблюдающимися, особенно в достаточно глубоких и обладающих значительной поверхностью озерах, явлениями сгона ветром поверхностных слоев воды. В результате создавшегося ветрового течения, согнанные к подветренному берегу поверхностные слои озера погружаются на некоторую глубину, нарушая создавшуюся там стратификацию в содержании химических ингредиентов, в то время как у наветренного берега на поверхность поднимаются, создавая аналогичное нарушение стратификации, компенсационные токи глубинных слоев воды с отличным от поверхности составом.

Изменения состава воды во времени

Химический состав воды озера не остается постоянным, а непрерывно подвергается изменениям. Они зависят от причин, прямо или косвенно связанных с меняющейся интенсивностью солнечной радиации в течение года и суток, а именно: 1) изменения состава и объема воды притока (поверхностного и подземного) в озеро, 2) изменения температуры воды, обуславливающей стратифицирование ее слоев и возможность возникновения конвекционных и циркуляционных течений, 3) изменения условий перемешивания водных масс озера и их аэрации при наступлении ледостава, 4) изменения интенсивности биологических процессов в связи с изменением температуры воды и условиями освещения.

Сезонные изменения, которым подвергается ионный состав воды озера, всецело определяются величиной притока в озеро по отношению к массе самого озера. Разумеется, трудно ожидать каких-либо заметных изменений в составе воды озера при изменении водоносности небольших притоков большого озера, как, например, Иссык-Куль, когда объем речного притока в озеро составляет только $4,06 \text{ км}^3$ в год при массе озера в 1732 км^3 . Проследить сезонные колебания в подобном озере невозможно, так как они будут практически лежать в пределах аналитических погрешностей.

Наоборот, в небольших проточных озерах, особенно при значительной водоносности впадающих притоков, минеральный состав воды озера испытывает примерно такие же значительные изменения в течение года, как и реки. Естественно, что гидрохимический режим ионного состава воды оз. Ильмень, обновление всей массы воды которого под влиянием стока (р. Волхов) при среднем горизонте осуществляется в течение всего 2—3 месяцев, будет мало отличаться от гидрохимического режима впадающих в него рек.

Значительно сложнее протекают в озере сезонные изменения в содержании газов, потому что они протекают преимущественно под влиянием процессов, происходящих в массе самого озера, и затрагивают таким образом все глубины. Здесь не представляется возможным охватить все многообразие газового режима озера; отметим только, так же как и было сделано выше, особенности режима для крайних случаев: для глубоких озер с незначительной органической жизнью и для мелких озер с интенсивно протекающими биологическими процессами.

В первом случае изменения в содержании газов по глубинам будут определяться годичным ходом температур воды. В зимний подледный период, при увеличении t° воды ко дну, содержание O_2 , а также и CO_2 возрастает с глубиной. Только с наступлением весенних дней в поверхностной зоне, под влиянием фотосинтеза, иногда наблюдается небольшое увеличение O_2 , вызывающее насыщение до 100—105%. В глубинных слоях в течение зимы относительное содержание O_2 уменьшается, все же оставаясь достаточно большим, и, например, на оз. Байкал и Телецком озере относительное содержание O_2 не опускается зимой ниже 80%. Содержание CO_2 с глубиной зимой увеличивается.

После вскрытия озера, при наступившей затем весенней циркуляции, вертикальные конвекционные токи и ветровые циркуляционные течения выравнивают содержание O_2 и CO_2 на всю глубину захватываемого ими слоя (часто до дна). При этом содержание газов особенно изменяется в поверхностных слоях. В этот период

глубинная зона наиболее легко подвергается аэрированию, и относительное содержание O_2 на глубинах приближается к насыщению, хотя обычно здесь наблюдается небольшой дефицит O_2 . Содержание CO_2 благодаря перемешиванию несколько уменьшается.

В период установившейся летней стратификации температур слой эпилимниона близок к насыщению кислородом благодаря постоянному перемешиванию и до некоторой степени идущему фотосинтезу. В результате действия последнего, а еще чаще в результате процесса гистерезиса в эпилимнионе иногда наблюдается небольшое пересыщение O_2 . Падение ‰ насыщения O_2 , несмотря на установившуюся стратификацию, вследствие незначительности окислительных процессов, невелико (не ниже 80—90‰), а абсолютные количества увеличиваются ко дну соответственно понижению температур. Содержание CO_2 — минимальное и часто у поверхности близко к нулю, но с глубиной несколько повышается.

Наступление осенней циркуляции, постепенно втягивающей в водообмен слои с больших глубин, ведет к увеличению абсолютных и относительных количеств O_2 , которые постепенно выравниваются на всех глубинах. Перед замерзанием для озера наступают наилучшие условия аэрации глубинных слоев, которая в осенний период наиболее интенсивна благодаря сильной ветровой деятельности. Содержание CO_2 в осенний период благодаря перемешиванию несколько уменьшается на всех глубинах.

Примером разобранного хода изменения O_2 и CO_2 на разных глубинах может служить Телецкое озеро (табл. 48), в котором в зимние месяцы наибольшее содержание O_2 наблюдается в верхних слоях воды, а с глубиной O_2 падает соответственно повышению температуры; наоборот, в летний период меньше всего содержится O_2 в прогретых слоях у поверхности, а ко дну количество его увеличивается как результат падения температур воды.

Таблица 48

Годовой ход кислорода в воде Телецкого озера (по С. Г. Лепневой)
(в мг/л)

Глубина, м	1931				1932		
	26/II	4/VI	14/VII	11/VIII	1/IX	7/X	13/V
0	12,77	12,61	11,77	7,91	9,94	10,44	11,92
5	12,29	12,72	11,72	9,21	—	10,42	11,87
10	11,81	12,39	11,68	9,33	9,41	10,36	11,63
20	11,67	12,57	11,83	10,58	10,47	10,64	11,89
50	12,14	12,49	11,95	10,68	11,35	—	11,90
100	11,43	12,40	11,09	10,74	11,76	11,96	11,74
200	11,44	—	11,68	10,21	11,72	11,63	11,79
300	11,18	12,09	11,89	10,93	11,48	11,36	11,67

Таким образом, для подобных глубоких озер характерно, во-первых, большое абсолютное содержание O_2 , распределение которого по глубинам целиком обусловлено изменением температур воды, и, во-вторых, обычно незначительные дефициты в содержании O_2 . Значительное содержание O_2 в гипolimнионе глубоких озер объясняется, помимо малого потребления O_2 на окислительные процессы, еще тем, что весенняя и осенняя циркуляция происходит в них при низких температурах (около 4°), и в глубинные слои озера поступает вода с высоким содержанием O_2 , чего обычно не происходит в мелких озерах.

Сезонные изменения в содержании биогенных элементов происходят главным образом в поверхностных слоях, где содержание их в летний период уменьшается

в зоне фотосинтеза часто до аналитического нуля. С глубиной содержание их возрастает и мало меняется в течение года.

В сравнительно неглубоких озерах с богато развитой органической жизнью влияние биологических процессов на сезонные изменения газов часто настолько велико, что роль температуры в растворимости газов отходит на второе место, и она имеет значение только как фактор, определяющий условия перемешивания водной массы озера.

Рассмотрим сезонные изменения газов на примере Белого озера (Московская область, Косинские озера).

В зимний период, при наличии ледяного покрова, изолирующего воду озера от атмосферы, и сильного поглощения O_2 на окислительные процессы, содержание O_2 в воде, несмотря на низкие температуры воды, весьма мало. Отсутствие перемешивания создает резкое уменьшение O_2 ко дну и часто полное истощение его в глубинных слоях (рис. 39 а).

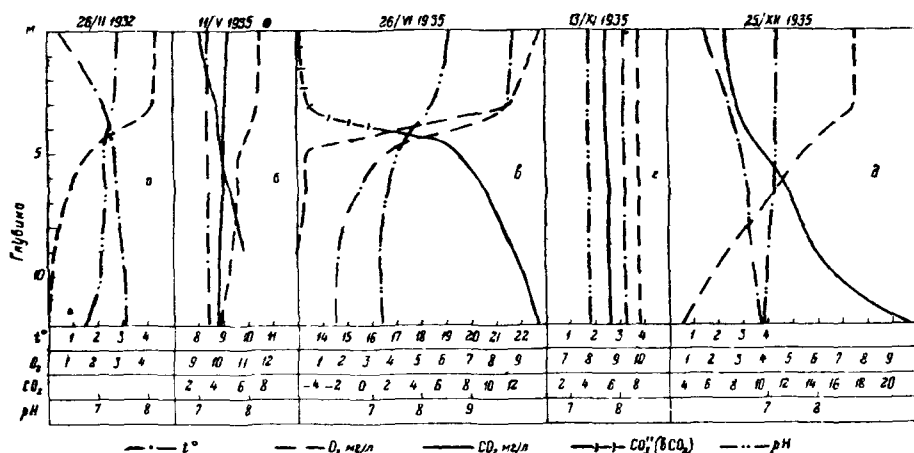


Рис. 39. Изменение содержания O_2 , CO_2 , pH и t° в различные сезоны года в воде Белого озера (по материалам С. И. Кузнецова).

Наоборот, содержание CO_2 значительно увеличивается ко дну. Этому распределению газов, помимо окислительных процессов, во многих озерах способствует подток грунтовых вод. В некоторых озерах и особенно прудах в подледный период расход O_2 настолько велик, что может повлечь полное исчезновение его и появление H_2S . В конце зимы после стаивания снега прозрачность льда бывает достаточной для протекания подледного фотосинтеза, заметно обогащающего самые поверхностные слои воды.

После вскрытия озера с наступлением гомотермии происходит быстрое перемешивание слоев воды, и глубинные воды обогащаются O_2 , содержание которого приближается к равновесию с O_2 атмосферы. Одновременно выравнивается по глубинам накопившийся за зиму свободный CO_2 (рис. 39 б). Весенняя гомотермия, в отличие от глубоких озера, в неглубоких озерах проходит при сравнительно более высоких температурах (до $15-18^\circ$), и в результате этого содержание O_2 , после первой фазы обогащения O_2 , постепенно по мере прогрева уменьшается при перемешивании на всех глубинах.

При возросшей инсоляции, наконец, наступает температурная стратификация поверхностных слоев воды, и при сильном фотосинтезе в поверхностных слоях быстро наступает резкая неравномерность в распределении O_2 по глубинам, не зависящая от растворимости O_2 . Слой выше скачка в этот период обычно бывает пересыщен O_2 , хотя в нижнем слое его, как уже указывалось, может наблюдаться в результате гистерезиса дефицит O_2 . В слое скачка происходит резкое падение O_2 , и придонный слой, так же как и зимой, не содержит O_2 (рис. 39 в).

Во многих мелких озерах, особенно при значительной площади, позволяющей создать волнение до дна, стратификация температур летом, вообще, не происходит, и слой эпилимниона достигает дна. В результате этого, несмотря на значительный расход O_2 , происходящий в самом озере на окислительные процессы, количество его благодаря хорошей аэрации и влиянию притоков не исчезает полностью, и O_2 присутствует лишь в несколько пониженном количестве, как это, например, видно на примере оз. Ильмень (табл. 49). Частичное аэрирование глубинных слоев кислородом во время летней стратификации на неглубоких озерах — постоянное явление. При временном похолодании и сильном ветре температурная слоистость нарушается, и водная масса часто до дна вовлекается в циркуляцию.

Таблица 49

Содержание растворенного O_2 в воде оз. Ильмень в различные месяцы (в мг/л) и % насыщения (по П. Ф. Домрачеву)

Глубина, м	1923					1924								
	VIII	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
0	6,39	6,69	8,18	—	9,97	8,49	8,64	7,49	6,10	5,78	5,93	5,97	6,10	6,57
1—2	6,29	6,59	8,06	—	—	—	8,25	7,07	6,21	5,69	—	5,54	6,09	6,61
2—3	6,45	—	7,86	—	—	—	7,59	6,07	5,00	—	5,34	5,48	5,35	7,21
3—4	6,49	6,00	7,89	—	8,56	7,84	7,79	4,54	3,47	5,87	—	5,26	5,67	—
4—5	6,52	5,34	—	—	8,09	7,97	—	—	3,23	6,00	5,30	5,06	4,89	—
5—6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,95	—	—	—	—
% насыщения при данной t°														
0	86,5	91,1	95,0	—	96,5	82,6	86,9	73,2	60,1	72,9	85,7	91,9	93,5	89,0
1—2	85,7	86,3	91,8	—	—	—	82,3	70,5	61,4	72,8	—	86,2	90,5	89,3
2—3	87,0	—	90,8	—	—	—	76,6	61,3	50,4	—	75,7	84,4	83,7	96,3
3—4	88,0	81,2	91,3	—	85,8	79,1	80,2	46,4	34,7	72,3	—	78,0	83,8	—
4—5	88,0	72,6	—	—	82,9	79,6	—	—	33,2	71,9	74,6	77,6	75,2	—
5—6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	72,9	—	—	—	—

Содержание CO_2 в поверхностных слоях летом обычно полностью исчерпывается фотосинтезом, и в воде появляется CO_3'' . Однако отсутствие свободного CO_2 распространяется только на трофогенный слой, лежащий выше компенсационной точки фотосинтеза, ниже CO_3'' исчезает, и на глубинах присутствует CO_2 в количествах, значительно возрастающих ко дну. Соответственно этому наблюдается резкое изменение pH ко дну.

Наступление осенней гомотермии, начинающейся при сравнительно высоких температурах ($12—18^\circ$), влечет за собой быстрое выравнивание O_2 и CO_2 на всех глубинах. Образующаяся временами стратификация этих газов нарушается перемешиванием, которое во время осенней циркуляции все более и более обогащает газом глубинные слои воды, соответственно понижению их температур. После понижения температуры ниже 4° создаются условия для наступления обратной стратификации температур и замерзания озера. Таким образом, при осенней циркуляции придонные слои воды имеют больший запас O_2 , чем при весенней, и при пониженном потреблении его при низких температурах зимой O_2 дольше сохраняется на глубинах.

Изменения биогенных элементов (P, S) в богатых жизнью озерах, в связи с интенсивным потреблением их водорослями, настолько велики, что летом в поверхностных слоях содержание их падает часто до аналитического нуля. Так, по С. И. Кузнецову, в Белом и Глубоком озерах (Косинские озера) нитраты, достигая

Изменение содержания азота нитратов (мг N/л) и фосфатов (мг P/л) в воде Белого озера в течение года (1932/33 г.)
(по С. И. Кузнецову)

Глубина, м	6/II		10/III		11/IV		11/V		15/VI	
	N	P	N	P	N	P	N	P	N	P
0	0,129	0,058	0,064	0,026	0,01	0,023	0,00	0,000	0,00	0,000
0,24	0,24	0,029	0,067	0,016	0,02	0,020	0,00	0,000	0,00	0,000
5							0,00	0,000	0,00	0,000
7	0,16	0,068	0,068	0,017	0,01	0,038	0,00	0,030	0,00	0,030
9							0,00		0,00	
12	0,29	0,029		0,020		0,004	0,00	0,021	0,00	0,021

Глубина, м	12/VII		10/VIII		13/IX		13/X	
	N	P	N	P	N	P	N	P
0	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000
3		0,000		0,000		0,000		0,000
5		сл		0,000				
7		0,005		0,032		0,028		
9								
12	0,00	0,020	0,00	0,082	0,00	0,015	0,00	0,000

Глубина, м	14/XI		15/XII		25/I		26/II	
	N	P	N	P	N	P	N	P
0	Следы	Следы	0,141		0,395	0,0013	0,194	0,014
3			0,125	Следы	0,523	0,012	0,278	0,015
5			0,125		0,307	0,016	0,384	0,013
7			0,118	Следы	0,253	0,008	0,287	0,014
9					0,085	0,014	0,075	0,014
12	Следы	Следы	0,046		0,131	0,003	0,015	0,013

Глубина, м	14/IV		15/V		15/VII		15/VIII	
	N	P	N	P	N	P	N	P
0	Следы	0,005	0,013	0,012	0,009	0,016	0,00	0,010
3	0,024	0,004	0,017	0,011	0,007	0,015		0,013
5	0,015	0,004	0,018	0,013	0,002	0,003		0,005
7	0,017	0,005			0,008	0,013		0,006
9			0,021	0,009				
12	0,0	0,005	0,021	0,009	0,007	0,014	0,00	0,005

максимума зимой, начиная с мая по октябрь почти исчезают из раствора (остается меньше $0,01 \text{ мг/л}$) (табл. 50).

В слое гипolimниона, где влияние фотосинтеза мизерно, содержание нитратов будет зависеть от соотношения интенсивностей процесса минерализации органиче-

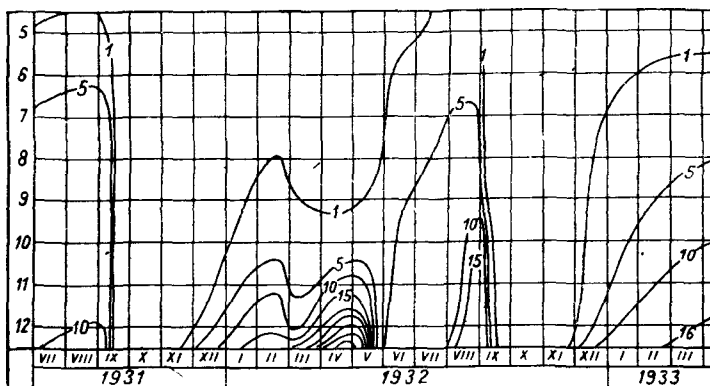


Рис. 40. Сезонное изменение содержания общего железа по глубинам в Белом озере (Косинские озера) (по В. С. Ивлеву).

Цифры обозначают содержание Fe (мг/л), соответствующее данной изолинии.

ского вещества, с одной стороны, и денитрификации и усвоения их самими бактериями — с другой. В приведенных данных по оз. Белому протекание процесса денитрификации летом настолько интенсивно, что нитраты отсутствуют на всех глубинах до дна с мая по ноябрь. Однако в других озерах в летний период происходит накопление нитратов в гипolimнионе уже в летний период. Изменение Р в

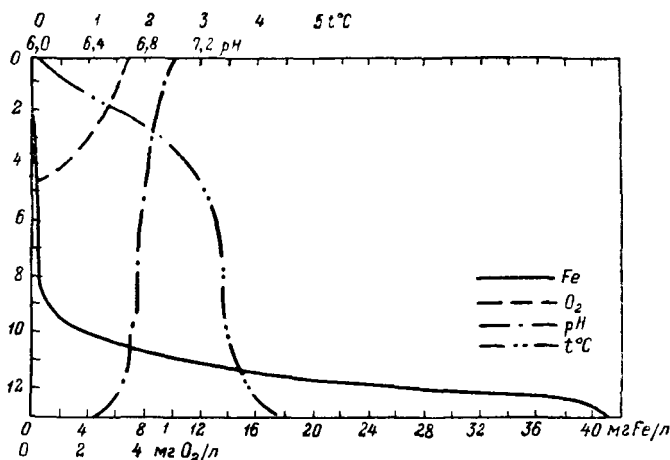


Рис. 41. Вертикальное распределение Fe, O_2 , pH и t° в конце зимнего периода (5/VI 1932 г.) (по В. С. Ивлеву) в Белом озере (Косинские озера).

разные сезоны в общих чертах напоминает изменения нитратов (табл. 50). Во время циркуляций содержание биогенных элементов выравнивается по глубинам.

Весьма значительным колебаниям в течение года подвергается содержание железа, если оно присутствует в воде озера. Как видно из приводимого рис. 40, изображающего годичный цикл изменения содержания общего железа в оз. Белом, в воде озера в период осенней и весенней циркуляции характерно полное отсутствие

железа. В это время, из-за хорошей аэрации слоев воды, оно переходит в иловые осадки, но зимой, при увеличении CO_2 , железо вновь переходит в раствор, в результате чего возникает резкая стратификация его в гипolimнионе при практическом отсутствии в поверхностных слоях (рис. 41). Таким образом, железо в воде

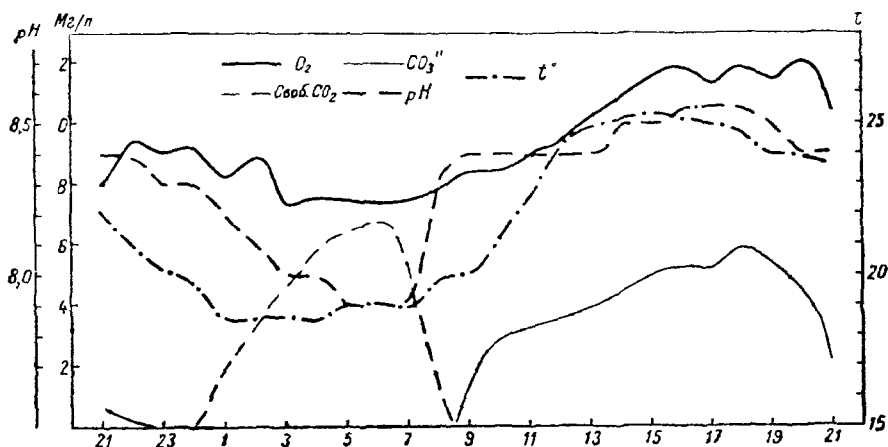


рис. 42. Суточные изменения O_2 , CO_2 , CO_3'' , pH и t° в прибрежной зоне Чудского озера (с. Островцы) (14/VII 1934 г.).

озера подвергается периодическим сезонным миграциям, дважды в год исчезая из раствора и затем вновь появляясь в нем при исчерпании в глубинных слоях озера всего O_2 и повышения содержания CO_2 , создающего слабо кислую реакцию.

Суточные колебания в химическом составе воды озера затрагивают главным образом растворенные газы и биогенные элементы (NO_3' , NO_2' , P). Находясь в зависимости от суточного изменения интенсивности солнечной радиации, характер этих изменений в меньших масштабах воспроизводит годовичные изменения; днем при хорошем освещении и повышении температуры воды наблюдается рост O_2 и уменьшение CO_2 и биогенных элементов, наоборот, ночью с прекращением фотосинтеза количество O_2 уменьшается при росте содержания CO_2 и биогенных элементов.

Амплитуда суточного хода этих ингредиентов будет в сильнейшей мере определяться интенсивностью происходящих биологических процессов в озере, поэтому суточный ход будет наиболее ясно выражен в мелких, хорошо прогреваемых богатых органической

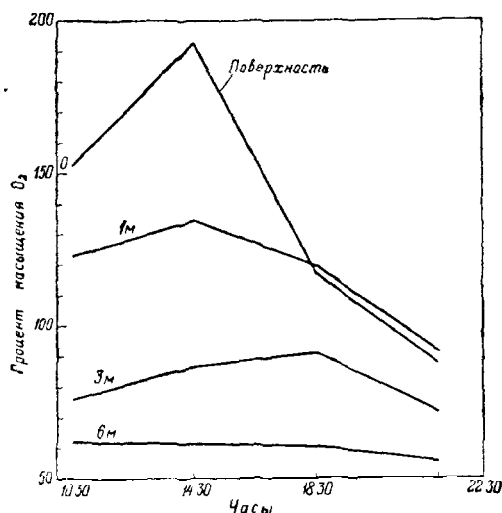


Рис. 43. Суточные изменения O_2 (в процентах насыщения) в воде Рыбинского водохранилища на разных глубинах.

жизнью озер. Величина амплитуды суточного хода, а также время наступления максимума после полудня характеризует интенсивность суточных изменений, и эти показатели, разумеется, неодинаковы не только для разных озер, но и для разных сезонов одного и того же озера, а также и его отдельных частей. Наибольшая интенсивность суточных изменений будет наблюдаться летом в прибрежной зоне. Примером ярко выраженного суточного хода в прибрежной зоне могут служить

наблюдения, произведенные автором в Чудском озере (рис. 42) над содержанием O_2 , CO_2 , $CO_3^{''}$ и pH.

В открытой части озера суточный ход сильно затухивается динамическими явлениями и может быть хорошо наблюдаем лишь в штиль. В период цветения водорослей суточный ход газов настолько ясно выражен, что прекрасно наблюдается и в открытом озере, примером чего могут служить наблюдения П. П. Воронкова, летом 1946 г. над изменением O_2 в открытой части Рыбинского водохранилища (рис. 43).

В глубоких, бедных органической жизнью озерах суточный ход газов сильно зависит от суточного хода температур и, вообще, из-за сложных динамических явлений, происходящих в больших озерах (нагоны, подъемы глубинных вод, горизонтальное выравнивание слоев воды с различными плотностями и т. п.), выражен неясно (рис. 44).

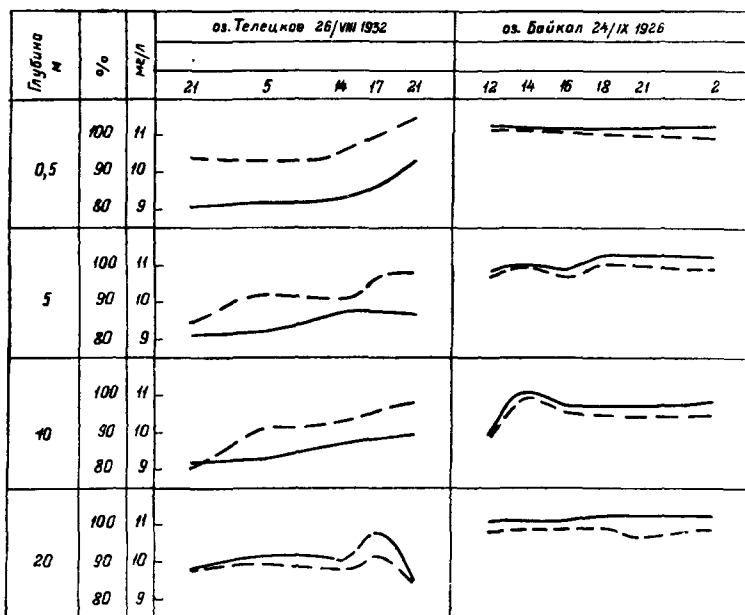


Рис. 44. Суточные изменения O_2 в воде озер Байкал и Телецкого. Сплошными линиями обозначено содержание O_2 в мг/л, пунктирными — процент насыщения.

Химический баланс озера

Химический баланс озера весьма сложен и включает значительное число элементов приходной и расходной части, в том числе многие, до сих пор не затронутые выше при изложении.

Приход

- 1) Вынос в озеро притоками ионов, коллоидов, взвесей и газов является наиболее важной составной частью прихода.
- 2) Вынос подземным притоком преимущественно ионов и газов — величина меняющаяся для различных озер в зависимости от гидрогеологических условий.
- 3) Поступление ингредиентов в воду при растворении пород, грунтов и распаде илов. Процесс, обогащающий воду озера как ионами, так и газами (илы).
- 4) Принос солей и взвесей с эоловыми частицами и метеорной влагой. Может быть особенно значителен вблизи моря и в засушливых районах.
- 5) Выделение газов и биогенных ингредиентов живыми и отмершими организмами — имеет большое значение для мелких озер с богатой органической жизнью.
- 6) Инвазия газов из атмосферы — важный фактор поступления O_2 .

Расход

- 1) Вынос из озера стоком содержащихся в воде ингредиентов — один из наиболее важных элементов расхода в имеющих сток озерах.
- 2) Потеря ингредиентов при фильтрации воды в грунт — может происходить при соответствующих гидрогеологических условиях.
- 3) Выделение солей в осадок и адсорбция ионов и газов илом. Имеет большое значение в озерах с возросшей минерализацией воды, где является основной статьей расхода. В пресных озерах имеет ограниченное значение в отношении только некоторых компонентов.
- 4) Эоловый унос ионов с брызгами воды.
- 5) Потребление организмами — имеет значение для биогенных ингредиентов и CO_2 , особенно в мелких озерах с развитой жизнью, а также в некоторых случаях $\text{SO}_4^{//}$.
- 6) Эвазия газов — происходит при изменении температуры воды и интенсивной жизнедеятельности организмов.

Учет всех элементов химического баланса озера весьма затруднителен и при современном развитии наших знаний об озере практически невозможен. При подсчете солевого баланса озера обычно ограничиваются только двумя-тремя элементами прихода-расходной части.

Таким образом, для озера или водохранилища солевой баланс (или баланс какого-либо одного рода ионов) складывается на протяжении некоторого периода времени, например года, из следующих наиболее существенных элементов:

$$V \cdot C = V_0 \cdot C_0 + Q_p \cdot C_p + Q_r \cdot C_r - Q_c \cdot C_c,$$

- где V_0 — объем озера в начале периода,
 C_0 — величина минерализации воды озера в начале периода,
 Q_p — объем речного притока в озеро за данный период,
 C_p — средняя величина минерализации речного притока за данный период,
 Q_r — объем притока за счет грунтовых вод,
 C_r — средняя величина минерализации грунтовых вод,
 Q_c — объем стока из озера (речной сток, фильтрация, искусственный забор воды) за данный период,
 C_c — средняя величина минерализации воды стока из озера, которую прибли-

женно можно принять равной $\frac{C_k + C_0}{2}$,

C_k — величина минерализации воды озера в конце периода,

V — объем озера в конце периода ($V = V_0 + Q_p + Q_r - Q_c - E$),

где E — объем воды, испаряющейся с поверхности озера за данный период, за вычетом объема осадков, выпадающих за этот период на зеркало озера. При меняющемся объеме озера, величина испарения меняется соответственно (но не прямо пропорционально) изменению поверхности озера.

Если требуется определить приближенно величину минерализации воды озера или водохранилища через n лет, то, подставив в вышеприведенную формулу величину C_c и решив относительно C_k (т. е. C_n) получим:

$$C_n = \frac{2(V_0 \cdot C_0 + n \cdot Q_p C_p + n \cdot Q_r C_r - n \cdot Q_c \cdot C_0)}{2V_n + n \cdot Q_c},$$

где C_n — величина минерализации воды озера через n лет,

V_n — объем озера через n лет ($V_n = V_0 + n \cdot (Q_p + Q_r - Q_c - E)$).

Для подсчета содержания того или иного ингредиента во всем озере необходимо иметь данные о его вертикальном распределении в различных частях озера. Тогда для каждого более или менее однородного участка озера составляется кривая изменения содержания данного ингредиента с глубиной и по ней определяется среднее содержание ингредиента для определенного интервала глубин. Если кривая

имеет плавный характер, то среднее содержание подсчитывается для всего слоя от поверхности до дна. При наличии термической слоистости по кривой находится среднее содержание для каждого из интервалов глубин в зависимости от сложности кривой (как минимум для трех слоев: эпи-, мета- и гипolimниона). Найденная средняя величина умножается на объем данного слоя, вычисленный по батиметрической карте, в результате чего получается количество данного ингредиента в объеме данного слоя какой-то части озера. При суммировании найденных количеств по слоям и частям озера получается общее количество данного ингредиента во всем озере.

Среднее содержание данного ингредиента в столбе воды от поверхности до дна можно найти по формуле смешения:

$$C_{\text{ср}} \text{ (мг/л)} = \frac{C_1 h_1 + C_2 h_2 + C_3 h_3 + \dots}{h_1 + h_2 + h_3 + \dots},$$

где $C_1, C_2, C_3 \dots$ — среднее содержание ингредиента (мг/л) в соответствующих слоях, толщина которых $h_1, h_2, h_3 \dots$.

Водохранилища

Водохранилища — искусственные озерные водоемы, образовавшиеся в результате подъема воды на реке после сооружения плотины, по своему гидрохимическому режиму близки к естественным озерам. Характерной их особенностью является лишь своеобразие состава воды первой фазы существования после затопления и значительное влияние на их гидрохимический режим реки, русло которой подвергалось затоплению, а также возможность управления режимом путем регулирования стока из водохранилища.

Особенностью первого периода их существования является, во-первых, затопление больших площадей и смыв в результате этого значительного количества растворимых органических и неорганических продуктов поверхностной зоны выветривания и, во-вторых, резкое изменение гидрологических условий (испарение, температура воды, интенсивность грунтового питания, установление стратификации и т. д.) в связи с переходом от режима реки к режиму озера.

Гидрохимический режим водохранилищ еще мало изучен, но, как следствие указанных причин, можно ожидать по сравнению с условиями, бывшими прежде в реке, следующих изменений в химическом составе воды.

Изменения, которые произойдут с ионным составом воды после подъема уровня, будут зависеть от ряда местных условий, в которых находится данное водохранилище. Точный учет их представляет значительные трудности, и можно лишь наметить основные факторы, влияющие на эти изменения.

Если водохранилище создано в зоне избыточного увлажнения и имеет постоянный сток, то изменения в ионном составе будут незначительны. В этом случае можно ожидать первое время некоторого увеличения минерализации воды за счет вымывания поглощенных почвой ионов. Кроме того, увеличению минерализации воды будет способствовать повышение испарения с увеличившейся водной поверхности, особенно в том случае, если водохранилище имеет небольшие глубины при большой площади. С другой стороны, аккумуляция мало минерализованных паводковых вод, которая будет происходить при достаточно большом размере водохранилища, а также уменьшение грунтового питания, как результат увеличения гидростатического подпора, создавшегося при повышении уровня, наоборот, будут в течение большей части года понижать минерализацию воды водохранилища по сравнению с водой реки до создания водохранилища. Степень влияния того или иного из этих факторов и будет определять для каждого отдельного случая направление и размер возможных изменений величины минерализации воды.

Более значительные изменения будут происходить с ионным составом воды, если водохранилище создается в местности с сухим климатом. Увеличение водной поверхности и повышение температуры воды будут способствовать усилению испарения, в результате чего сток из водохранилища может стать лишь периоди-

ческим и даже совсем прекратиться. Это создаст условия для аккумуляции солей и поведет к повышению минерализации воды водохранилища, что и наблюдается в ряде водохранилищ южной части СССР (рис. 45). Большую роль в создании первоначальной минерализации воды водохранилища, образующегося в зонах с засушливым климатом, будет иметь смыв солей с поверхности почв и грунтов, которые более богаты ими в этих климатических условиях.

Составление солевого баланса водохранилища и его возможного изменения, особенно при неоднородности его как в горизонтальном направлении под влиянием притоков, так и по глубинам в результате возникшей стратификации, представляет нелегкую задачу.

В первом приближении расчет изменения минерализации воды водохранилища может быть произведен аналогично озеру (стр. 124). Очевидно, в целях сохранения меньшей минерализации воды, следует создавать более глубокие водохранилища с возможно меньшей поверхностью и, во избежание накопления солей в период перед весенним паводком, как можно больше сбрасывать воду из водохранилища.

В результате затопления обширной площади с растительным и почвенным покровом вода водохранилища обогащается органическим веществом, и в нем интенсифицируются биологические процессы, чему способствует усиление прогрева поверхностных слоев воды после установления термической стратификации. Это обстоятельство отражается, в первую очередь, на содержании газов, а именно уменьшении O_2 и увеличении свободного CO_2 , как следствие усиления окислительных процессов. В поверхностных слоях при наличии фотосинтеза при этом может наблюдаться полное исчезновение CO_2 и пересыщение O_2 . Наоборот, в глубинных слоях, при достаточной интенсивности окислительных процессов, содержание O_2 может резко падать, и он может полностью исчерпываться (особенно зимой). Количество биогенных элементов с усилением органических процессов возрастает, причем содержание их подвергается более резким колебаниям в течение года и суток.

Приведенная картина не исчерпывает возможности создания иных условий режима газов и биогенных элементов, и, например, при затоплении площадей, занятых песками или болотами, разумеется, следует ожидать совершенно иного течения гидрохимического режима. Возможность сброса вод через плотину в различные сезоны позволяет регулировать гидрохимический режим водохранилища, особенно в отношении ионного состава воды.

Б. СОЛЯНЫЕ ОЗЕРА

Общие сведения

В соляных, или минеральных, озерах концентрация ионов близка к насыщению, и дальнейшее ее увеличение влечет кристаллизацию, или, как принято выражаться, садку солей. Этот процесс протекает в минеральных озерах в весьма сложных условиях взаимодействия присутствующих в значительных концентрациях ионов и с количественной стороны не может быть рассмотрен так же, как и для мало растворимых солей (стр. 25). Например, растворимость соли в воде с увеличением концентрации других ионов вначале, как видно было выше (стр. 27), возрастает, но при очень больших концентрациях ионов растворимость соли вновь понижается. Условия равновесия ионов в связи с сильным силовым полем, созданным сблизившимися

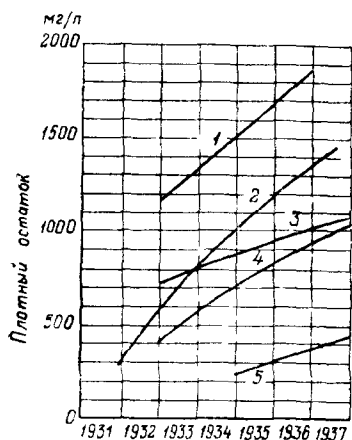


Рис. 45. Рост минерализации воды в водохранилищах южной зоны Европейской территории СССР (среднегодовые величины) (по Н. М. Бочкову).

1 — Клебан Быковское, 2 — Карловское, 3 — Зуевское, 4 — Луганское, 5 — Шварцевское.

ионами, здесь совершенно иные, и в настоящее время еще нет теории, позволяющей количественно рассчитать ионные равновесия при больших концентрациях. Поэтому условия ионных равновесий в соляных озерах определяются эмпирическим путем.

Ионный состав минеральных озер, так же как и пресных, представлен главным образом ионами Cl' , SO_4'' , HCO_3' , CO_3'' , Na' , K' , Mg'' , Ca'' , количества которых, однако, гораздо больше. По соотношению между ионами, а также по их абсолютным количествам встречаются озера самого различного состава.

Помимо основных 8 ионов, являющихся главной составной частью рапы, в ряде случаев в ней присутствуют небольшие количества Br' , BO_3''' (оз. Индер) и некоторых других элементов рассеяния. Газовый состав минеральных озер почти совершенно не изучен. При высоком содержании в рапе ионов растворимость O_2 значительно ниже, чем в пресных озерах. Зато, в связи с развитием в соляных озерах бактериальных процессов восстановления сульфатов, во многих из них наблюдается присутствие сероводорода, а также метана, получающегося при разложении клетчатки водорослей.

Концентрация водородных ионов в минеральных озерах обычно слабо щелочная, что связано с переходом части HCO_3' при возросшей концентрации прочих ионов в CO_3'' . Озеро, вода которого достигла концентрации ионов, достаточной для выделения солей, называется самосадочным озером. При кристаллизации выделяются, в первую очередь, наименее растворимые соли, причем большей частью кристаллизуется одновременно несколько солей в определенных, зависящих от равновесия, соотношениях.

Вода озера, насыщенная солями, называется рассолом или, при очень большой концентрации, рапой. Если озеро в течение всего года сохраняет рапу, то оно называется рапным. При высыхании части дна озера оно называется полурапным, а те озера, в которых летом обнажается все дно, называются сухими озерами.

Температурный режим минеральных озер весьма своеобразен, и рапа многих из них меняет температуру в течение года в пределах от -20° до $+80^\circ$. Большинство минеральных озер замерзает при температурах от -16° до -21° .

Ионный состав рапы в минеральных озерах не является чем-то постоянным, а подвергается непрерывным изменениям, являясь неоднородным в пространстве и времени. Особенно существенны изменения, происходящие с течением времени. Эти изменения по продолжительности их действия можно разделить на постоянные (метаморфизирующие, о которых подробнее будет речь ниже), циклические (протекающие при изменении метеорологических условий в различные сезоны года) и периодические (вызванные временными колебаниями климата). Последние два процесса связаны не только с изменением влажности, но одновременно определяют и другие явления, влияющие на состав воды и зависящие от климата, как, например, количество приносимых притоками в озеро солей и взвесей, эоловые отложения в озере и др. При циклических изменениях наименьшей концентрации рапа достигает ранней весной, а максимальной в конце лета. С наступлением осени рапа, разбавленная осадками, растворит значительную часть выпавших за лето солей. Характерно при этом, что рапа не достигает предела насыщения, а остается слегка ненасыщенной, в то время как и летом она при выпадении солей остается слегка пересыщенной. Эти явления способствуют созданию метастабильных равновесий (см. ниже).

Выпадение солей летом наблюдается для тех из них, растворимость которых сравнительно мало меняется с температурой (например NaCl), однако есть озера, где минимальная концентрация рапы падает на зиму, так как растворимость некоторых солей (например, мирабилита) сильно меняется с температурой. Встречаются также озера, в которых летом происходит выпадение одних солей, растворяющихся затем осенью, и садка зимой других. В результате годовых изменений, определяющих выделение и растворение солей в озере, протекает замкнутый цикл обратимого процесса. Случается, однако, что часть соли остается нерастворенной, и цикл не замыкается полностью.

Процессы периодические учитываются значительно труднее.

При сравнительно небольшом числе главнейших ионов, составляющих минеральный состав рапы, в различных физических условиях может выделяться значительное количество различных солей, которые отличаются между собой, во-первых, наличием молекул кристаллизационной воды, а во-вторых, образованием смешанных солей с несколькими катионами. Число таких солей (минералов) весьма значительно; из них главнейшие следующие:

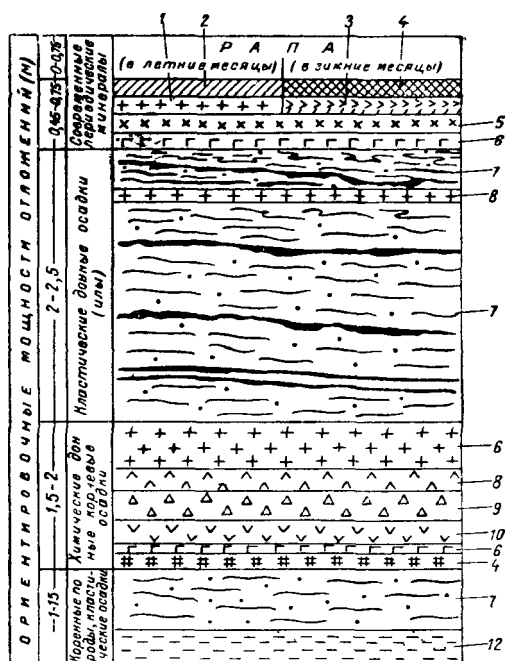


Рис. 46. Разрез донных отложений с чередующимися слоями ила и солей одного из соляных озер (по А. И. Дзенс-Литовскому)

— новосадка галита, 2 — бишофит, 3 — новосадка мирабилита, 4 — новосадка гидрогалита, 5 — старосадка галита, 6 — гипс, 7 — илы, микрозоны донных иловых отложений, 8 — астраханит, 9 — эпсомит, 10 — мирабилит, 11 — сода, 12 — глины и суглинки коренных пород.

летом часть новосадки уплотняется и переходит в старосадку, образующую отдельные линзы или слои на дне озера. При дальнейшем уплотнении и перекристаллизации первоначально выпавших минералов старосадка переходит в плотные пласты корневой соли. При постепенной эволюции химического состава рапы на дне озера могут образоваться пласты корневой соли различных минералов, постепенно накапливающихся в виде пластов, иной раз значительной мощности. С течением времени смена климатических условий может создать частичное растворение этой соли или образование на этих пластах слоев ила, чередующегося с отложениями солей, как это видно, например, на разрезе отложений дна одного из озер (рис. 46).

Минеральные озера, благодаря возможности получения из них ценного сырья для химической, фармацевтической, электрометаллургической и строительной промышленности, представляют большой практический интерес. Поваренная соль, глауберова соль, сода, бром, иод, бор, калий, магний — вот далеко не полный список тех продуктов, которые можно извлечь из соляных озер. Помимо этого, особый интерес представляют минеральные озера для лечебных целей.

По своему происхождению минеральные озера могут быть подразделены на морские и континентальные.

галит — NaCl

бигидрат — $\text{NaCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

карналит — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

каинит — $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

бишофит — $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

тахгидрат — $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{MgCl}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

тенардит — Na_2SO_4

мирабилит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

кизерит — $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

гексагидрат — $\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

эпсомит — $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

астраханит — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

моногидрат — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

сода — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$

бикарбонат натрия — NaHCO_3

трона — $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Выпадающие из рапы минералы по генезису и морфологии разделяют на новосадку, старосадку и корневую соль. Новосадка — это выделяющаяся в течение данного года свежесосящаяся соль. Она оседает еще незакрепленным рыхлым слоем на дно или может частично выбрасываться волнами, образуя вдоль побережья целые валы соли. Осевшая на дно новосадка при изменении физических условий может вновь перейти в раствор. При прогрессирующем осолонении озера или после засушливого

Озера морского происхождения

Озера морского происхождения (реликты морей или отшнуровавшиеся от моря заливы, лиманы) первоначально имели воду, близкую по составу к морской. Но постепенная метаморфизация ее при соответствующих климатических условиях путем испарения и под влиянием воздействия материка значительно изменила химический состав воды.

Общее направление процесса изменения ионного состава морской воды при ее концентрации путем естественного испарения дают сведения, приводимые Узилио, одного из первых (1849 г.) исследователей изменений состава морской воды (табл. 51).

Первая стадия концентрации морской воды при ее испарении, как это видно по данным таблицы, сопряжена с выделением Fe в виде Fe_2O_3 и HCO_3' и CO_3'' в виде $CaCO_3$. При дальнейшем увеличении концентрации до 17° Вé начинает выпадать гипс, а при 25—26° Вé выделяется NaCl. Дальнейший процесс кристаллизации солей при изотермическом испарении морской воды более наглядно можно проследить по физико-химической диаграмме солевого равновесия рапы. На рис. 47 приводится диаграмма кристаллизации солей из морской воды (25°) по Вант-Гоффу в проекции Йенеке. В данном случае изображается многокомпонентная система (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , SO_4^{--} , Cl^- и H_2O). Для этого вода откладывается на оси, перпендикулярной к плоскости чертежа, а на сторонах треугольника наносятся молекулярные проценты ионов SO_4^{--} , K_2 и Mg^{++} по отношению к 1000 молекулам воды, причем каждая сторона треугольника представляет сумму процентов (т. е. 100%) двух ионов,

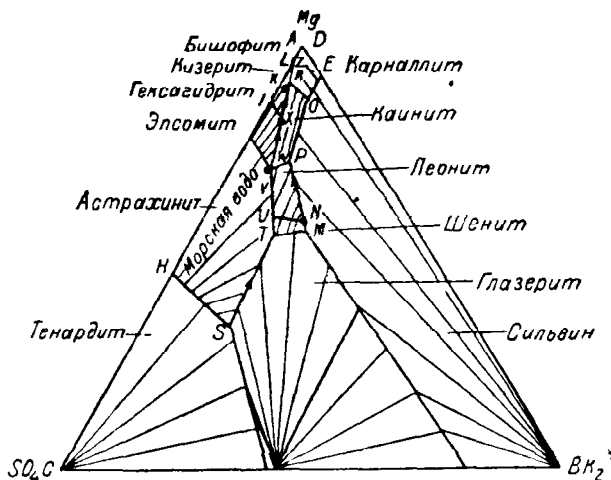


Рис. 47. Диаграмма кристаллизации солей при изотермическом испарении из морской воды (25°) по Вант-Гоффу (в проекции Йенеке).

Стрелки указывают направление кристаллизации.

Таблица 51

Соли, выпадающие из морской воды при ее испарении при 30° (по Узилио)
(в г/л)

№	Степень сконцентрирования морской воды от 1 л до а мл	Вé°	Fe_2O_3	$CaCO_3$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	NaCl	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaBr	KCl
1	Начальная конц.	3,5	—	—	—	—	—	—	—	—
2	а = 245 мл	14,0	0,003	0,0642	—	—	—	—	—	—
3	а = 144,5 "	20,6	0,003	0,1172	1,1220	—	—	—	—	—
4	а = 112 "	25,0	0,003	0,1172	1,4660	—	—	—	—	—
5	а = 95 "	26,3	0,003	0,1172	1,5168	3,2614	0,004	0,0078	—	—
6	а = 64 "	27,0	0,003	0,1172	1,6614	12,911	0,017	0,0434	—	—
7	а = 39 "	28,5	0,003	0,1172	1,7344	20,805	0,0432	0,0868	0,0728	—
8	а = 16,2 "	35,0	0,003	0,1172	1,7488	27,107	0,6242	0,1532	0,2224	—
	Досуха	—	0,003	0,1172	1,7488	29,696	0,4757	3,3172	0,5524	0,5339

расположенных в углах. Тогда, например, в точке C содержание $\text{SO}_4'' = 100\%$, а в A и B $\text{SO}_4'' = 0$. Наоборот, в C и B $\text{Mg}'' = 0$ и т. д. Содержание SO_4'' будет убывать по линиям от C к A и от C к B , в то время как навстречу по этим же линиям будет возрастать содержание Mg'' и K_2' , так что в каждой точке сумма $\text{Mg}'' + \text{SO}_4'' = 100\%$ и $\text{K}_2' + \text{SO}_4'' = 100\%$. Вершина треугольника C будет соответствовать содержанию только Na_2SO_4 , так как K' и Mg'' будут отсутствовать, а один анион без катиона не может существовать. Соответственно точке A будет MgCl_2 и $B - \text{K}_2\text{Cl}_2$. Например, точка, соответствующая чистому MgSO_4 , будет лежать на середине стороны $(50\%) A - C$. Полученная диаграмма делится на отдельные поля соответственно минералу, выпадающему из раствора, если точка, отвечающая его составу (так называемая фигуративная точка), ложится в поле данного минерала. Путь кристаллизации солей указан стрелками.

После выделения поваренной соли, согласно диаграмме, должен был выделяться астраханит, однако в силу каких-то еще не выясненных условий он обычно не вы-

деляется из раствора, и второй солью выделяется эпсомит. Затем, как видно из диаграммы, должны выделяться:

эпсомит + каинит
гексагидрит + каинит
кизерит + каинит
карналит + кизерит
карналит + кизерит + бишофит

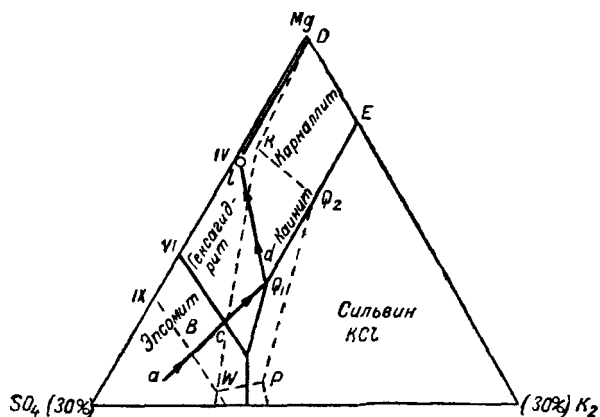


Рис. 48. Диаграмма кристаллизации солей из морской воды в естественных условиях („солнечная диаграмма“) (по Н. С. Курнакову).

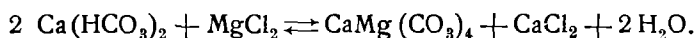
Приведенный путь кристаллизации солей морской воды протекает только при стабильных условиях равновесия, хорошо достигаемых лишь в лабораторной обстановке. Н. С. Курнаковым показано, что в естественных условиях кристаллизация морской воды нарушается существованием метастабильных равновесий. Полученная для этих условий „солнечная“ диаграмма по Н. С. Курнакову, верхняя часть которой изображена на рис. 48, значительно отличается от диаграммы Вант-Гоффа. Путь кристаллизации эпсомита в естественных рассолах, начавшийся в поле астраханита (точка B на рис. 48), проходит это поле и затем поле каинита. Таким образом, и там, где нужно было ожидать (после астраханита) кристаллизации каинита, вместо последнего кристаллизуется все еще сернокислый магний, и только начиная с точки C он выделяется не в виде эпсомита, а гексагидрата. В результате первой двойной солью из морской воды кристаллизуется не каинит, как это следовало бы по Вант-Гоффу после сернокислого магния, а карналит. Кристаллизация карналита + гексагидрит (а также NaCl) продолжается до точки L , от которой начинается совместная кристаллизация солей: карналит + гексагидрит + NaCl + бишофит.

Содержание солей в рапе в этот момент достигает своего максимального значения, а упругость пара минимального значения. Поэтому для дальнейшего испарения рапы необходимо очень малое присутствие паров над раствором, так как иначе рапа, наоборот, будет поглощать влагу из воздуха. Такой раствор, представляющий конечный этап кристаллизации, при которой сумма солей наибольшая, а упругость пара наименьшая, называется эвтоническим. При дальнейшем испарении, вплоть до полного высушивания, происходит кристаллизация однородного по химическому составу осадка.

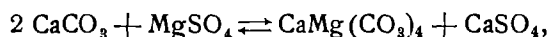
Таким образом, происходящие при испарении морской воды изменения ионного состава направлены к увеличению в рапе содержания Mg'' за счет Na' Ca'' .

В естественных условиях этот процесс не будет наблюдаться в чистом виде, так как параллельно ему протекают другие, при которых происходит изменение ионного состава озера под влиянием вод материкового стока, пород, илов и биохимических факторов.

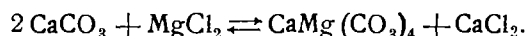
Так, по Н. С. Курнакову считается вероятным, что вносимые материковым стоком ионы Ca^{++} и HCO_3^- будут при смешении с концентрированными растворами Mg^{++} и Cl^- осаждаться с образованием доломитов:



Еще ранее Гейдингером (1847) была предложена близкая к этой реакция, объясняющая происхождение доломитов:

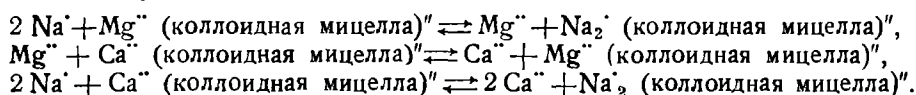


и весьма сходная с ней реакция Мариньяка (1849):



Протекание этих реакций изменяет состав рапы в сторону обеднения SO_4^{--} (образование малорастворимого CaSO_4) и роста Ca^{++} за счет Mg^{++} .

Большое значение для процесса метаморфизации озер имеет обменная адсорбция ионов раствора с ионами, адсорбированными илами и частицами пород и почв, попадающих в озеро. Этот обмен протекает по С. А. Шукареву и Т. А. Толмачевой по следующим обратимым схемам:



В этом случае процесс метаморфизации морской воды рисуется следующим образом. При испарении морской воды вначале происходит обеднение раствора Ca^{++} , выпадающего в осадок в виде CaCO_3 и CaSO_4 , но после достижения значительных концентраций Na^+ и Mg^{++} последние начинают вытеснять его из илов и пород по приведенным выше схемам. До тех пор, пока в растворе присутствует SO_4^{--} не может происходить накопления Ca^{++} , и вода постепенно обедняется SO_4^{--} при одновременном возрастании относительного содержания Cl^- . После достижения ничтожных количеств SO_4^{--} в воде будет происходить увеличение относительного содержания Ca^{++} главным образом за счет Na^+ и затем Mg^{++} . В качестве последней фазы подобного метаморфоза можно ожидать накопления в воде озера Ca^{++} , Mg^{++} и Cl^- .

Реакции обменной адсорбции, разумеется, не исключают происходящих в воде ионных реакций равновесных систем, приводящих к выпадению в осадок солей, а лишь дополняют их, позволяя более полно и ясно объяснить наблюдающиеся изменения в составе катионов.

Десульфатация рапы, по С. А. Шукареву, объясняется биохимическими процессами восстановления сульфатов бактериями.

Направление метаморфизирующих рапу озера процессов в сторону обеднения SO_4^{--} и появления в растворе в качестве последнего этапа метаморфизации Ca^{++} дало основание Н. С. Курнакову подразделить соляные озера на 2 класса. К первому относятся озера, в воде которых содержатся соли (гипотетические) NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 и CaSO_4 . Эти соли образуются приконцентрации морской воды (появление Na_2SO_4 объясняется обратимым равновесием: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$). В воде озер второго класса содержатся соли NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 и CaSO_4 . Эти воды уже сильно метаморфизованы за счет уменьшения SO_4^{--} и Mg^{++} . Для характеристики степени происшедшей метаморфизации солевого состава

Н. С. Курнаковым предложены коэффициенты метаморфизации рассола $K_m = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$. Для озер первого класса $K_m > 0$; для озер второго класса $K_m = 0$. При даль-

нейшей метаморфизации с ростом в рассоле Ca^{++} для характеристики предлагается отношение $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{MgCl}_2}$.

Более подробную классификацию, основанную на различных этапах метаморфизации воды озер морского происхождения, расположенных в местности с теплым климатом, дает Б. П. Кротов. Он делит озера на 5 типов, характеризующихся следующими коэффициентами метаморфизации: $K_s = \frac{\text{CaSO}_4}{\text{MgSO}_4}$, составляющий для морской воды величину 0,5—0,7 и понижающийся при ее метаморфизации до 0; $K_{\text{Mg}} = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{MgSO}_4}$, равный для морской воды 1,5 и при ее метаморфизации превращающийся в бесконечность.

Первый тип. Озера, находящиеся в начальной стадии жизни и имеющие нормальное для морской воды соотношение ионов, но салящие CaCO_3 ; $K_s = 0,6$, $K_{\text{Mg}} = 1,5$. Их можно назвать озерами, салящими углекальциевую соль (например, залив Сиваш).

Второй тип. Озера с нормальным содержанием солей MgSO_4 и MgCl_2 , но с содержанием CaSO_4 меньшим, чем в морской воде; $K_s = 0,6 - 0$; $K_{\text{Mg}} = 1,5$. Их можно разделить на: 1) не салящие NaCl и 2) салящие NaCl . Эти озера можно назвать соле-гипсовыми (например, Хаджибейский лиман).

Третий тип. Самосадочные озера с нормальным содержанием MgCl_2 с уменьшенным количеством MgSO_4 и NaCl и лишенные CaSO_4 ; $K_s = 0$ или близко к нему, или значительно больше 0,6; $K_{\text{Mg}} > 1,5$, но $< \infty$. Этот тип озер можно назвать самосадочными с уменьшенным количеством сернокислых солей (горько-соленые озера) (например, Эльтон, Индер, Чокракское, Сакское).

Четвертый тип. Самосадочные озера с небольшим количеством CaSO_4 и NaCl , лишенные MgSO_4 и содержащие MgCl_2 , к которому прибавляются некоторые количества CaCl_2 ; $K_s = \infty$; $K_{\text{Mg}} = \infty$. Такие озера можно назвать хлормagneзными (например, Баскунчак, Куяльницкий лиман).

Пятый тип. Озера, содержащие небольшие количества CaSO_4 и различные количества NaCl и CaCl_2 . Тип хлоркальциевых озер (например, оз. Кала).

Континентальные озера

При рассмотрении метаморфизации химического состава воды озер морского происхождения уже было видно, какую большую роль играют материковые воды; для озер же континентального происхождения характер их питания всецело определяет химический облик воды озера. По выражению С. А. Щукарева, материковые минеральные озера являются местом сбора и концентрирования вод, промывающих окружающие озеро почвы и породы.

Условия формирования химического состава вод минеральных озер континентального происхождения весьма сложны и определяются всем тем комплексом условий, на который уже не раз указывалось выше. Понимание генезиса минерализации воды озера требует всестороннего комплексного изучения, в отношении климата местности, географического положения озера, состава пород, грунтов и почв, слагающих его бассейн, характера питания озера и особенно гидрогеологических особенностей водосбора, состава соленых отложений, илов, золых осадков, биохимических процессов и т. д. Сложность взаимодействия этого обширного комплекса и учет его изменений с течением времени часто затрудняет восстановление полной картины эволюции минерального озера, и в настоящее время вопросы формирования солевого состава минеральных озер и процессы его метаморфизации нельзя считать достаточно изученными. Не установлена окончательно и классификация минеральных озер.

Приведенные выше классификации Н. С. Курнакова и Б. П. Кротова, на что справедливо указал С. А. Щукарев, не могут быть применены к материковым.

озерам, так как не имеют сульфатного и щелочного типа. Более универсальной является классификация минеральных озер Курнакова — Валяшко, согласно которой все минеральные озера подразделяются на три типа, соответственно возможным комбинациям главнейших анионов и зависящих от них катионов. Реальными могут быть следующие три случая:

1) В растворе присутствуют все 4 аниона; тогда катионный состав почти целиком обуславливается Na^+ и K^+ , при наличии следов Ca^{++} и Mg^{++} .

2) В растворе присутствуют SO_4^{--} и Cl^- (содержание HCO_3^- и CO_3^{--} исчезающе мало); из катионов в этом случае могут быть $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Mg^{++} и небольшое количество Ca^{++} (в более концентрированных растворах Ca^{++} отсутствует).

3) В растворе почти исключительно присутствует Cl^- (прочие анионы в очень малых количествах). Тогда могут быть в растворе все катионы.

Соответственно разобранным трем случаям рассолы соляных озер подразделяются по составу ионов и возможному выпадению солей из раствора на три основных типа — карбонатный, сульфатный и хлоридный, характеризующиеся определенными равновесными системами и коэффициентами метаморфизации гипотетических солей (табл. 52). Сульфатные и щелочные классы минеральных озер в качестве добавления к классификации озер Н. С. Курнакова были еще раньше предложены С. А. Шукаревым. Противоположный классификационный признак был предложен В. В. Эпштейном, разделяющим озера на 2 класса: 1) жесткие (А — хлоридные, Б — хлормagneйные, В — глауберовые) и 2) щелочные (А — хлоридно-сульфатно-щелочные, Б — хлоридно-щелочные, В — сульфатно-щелочные, Г — содовые).

Рассмотрим схематическое направление процессов соленакопления в минеральных озерах континентального происхождения, в результате которых возникают три основных типа озера: карбонатный, сульфатный и хлоридный.

Карбонатное озеро. Условиями, необходимыми для накопления в воде озера иона HCO_3^- , являются, с одной стороны, содержание в воде, питающей озеро, значительных количеств HCO_3^- , с другой стороны, наличие в этой воде определенного соотношения эквивалентов: $[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}]$ (т. е. принадлежность к первому типу природной вод (стр. 74).

Возникновение в природной воде подобного соотношения ионов может произойти главным образом в результате: 1) процесса выветривания сложных алюмосиликатов (стр. 36), 2) обменной адсорбции Ca^{++} и Mg^{++} с Na^+ в поглощающем комплексе пород и почв (стр. 36). Кроме того, в ряде случаев могут иметь значение биохимические и некоторые химические процессы.

При наличии указанных условий и соответствующих климатических данных в озере создается возможность для накопления HCO_3^- . При этом ионный состав воды, поступающей в озеро, будет подвергаться непрерывной метаморфизации. Эти изменения коснутся, в первую очередь, HCO_3^- и Ca^{++} с Mg^{++} . Уменьшение свободного CO_2 , вносимого в озеро притоками в результате эвасии и фотосинтеза, с одной стороны, и более значительное понижение коэффициента активности двухзарядного иона, при повышении общего количества других ионов, с другой стороны, будут сдвигать углекислотное равновесие в сторону перехода HCO_3^- в CO_3^{--} . Увеличение содержания CO_3^{--} , при незначительной величине произведения растворимости MgCO_3 и особенно CaCO_3 , создает условия для выпадения карбонатов Ca и Mg . Дальнейшая эволюция химического состава воды озера будет зависеть от соотношения в притоке воды в озеро, с одной стороны, $[\text{HCO}_3^-] - [\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}]$, величины, характеризующей интенсивность аккумуляции озерам HCO_3^- , с другой, — SO_4^{--} и Cl^- . Если содержание последних относительно мало, то в озере будет накапливаться главным образом HCO_3^- , и оно по химическому облику будет карбонатное — содовое. Вместе с тем, одновременно происходящая аккумуляция Cl^- и SO_4^{--} может создать в озере самые различные содержания этих ионов, что видно, например, по данным, приводимым в табл. 53.

Из катионов при значительном содержании CO_3^{--} может накапливаться в больших количествах только Na^+ и K^+ . Таким образом, если вода, питающая озеро, отно-

Солевой состав рассола минеральных озер (по М. Г. Ваяншо)

Типы озер	Гипотетический состав солей воды озера	Основная система равно-весия солей	Характерный коэффициент	Возможные выделения солей в твердую фазу	
				летом	зимой
Карбонатный	NaHCO_3 Na_2CO_3 NaCl Na_2SO_4 CaCO_3 MgCO_3	$\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 -$ $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 -$ H_2O	$K_1 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ $(K_1' = \infty)$	NaCl Na_2CO_3 $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Na_2SO_4 NaHCO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Лед
Сульфатный	Na_2SO_4 MgSO_4 CaSO_4 NaCl MgCl_2 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$2 \text{NaCl} - \text{MgSO}_4 -$ $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$K_2' = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgSO}_4}}$ $K_2'' = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{MgSO}_4}$ $(K_2' = \infty)$ $(K_1 = 0, K_2' = \infty)$ $(K_1' = 0)$	Na_2SO_4 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Лед
Хлоридный	NaCl MgCl_2 CaCl_2 CaSO_4 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	$\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 -$ $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$	$K_3 = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2}$ $(K_3' = 0)$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ NaCl $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Na_2SO_4 $2\text{CaCl}_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

сится к первому типу ($[HCO_3'] > [Ca^{++} + Mg^{++}]$), озеро стремится к накоплению ионов HCO_3' , CO_3'' , Na^+ и, в зависимости от условий, Cl^- и SO_4^{--} . Примером содовых озер может служить ряд озер Кулундинской степи (табл. 53), Доронинское озеро (Забайкалье), Египетские озера, оз. Ван (Турция) и др.

При достижении определенной концентрации карбонатные озера производят садку карбонатных солей. Садка $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$ обычно производится зимой при понижении температуры воды, летом же многие озера садят трону. Наглядное представление об условиях садки солей в карбонатных озерах можно получить с помощью диаграммы равновесий. Рассмотрим подобную диаграмму для озер Танатар и Кучерпак (Кулундинская степь) (рис. 49).

Как видно из диаграммы, при концентрации солей до 10% и температуре до -5° в твердую фазу выделяется только лед (линия Ag). При увеличении концентрации свыше 10% выделяется $Na_2CO_3 \cdot 10 H_2O$, при 13,5% суммы солей к соде присоединяется мирабилит, а при повышении концентрации до 17% при температуре $-12,4^\circ$ начинается кристаллизация $NaHCO_3$. При $-22,5^\circ$ и концентрации в 23% (точка N) весь раствор замерзает, причем выделяется бигидрат ($NaCl \cdot 2 H_2O$).

Таким образом, если озеро не имеет периодического стока, то прогрессирующее осолонение его с течением времени, благодаря накоплению SO_4^{--} и Cl^- , может перевести озеро из карбонатного в сульфатный или хлоридный тип.

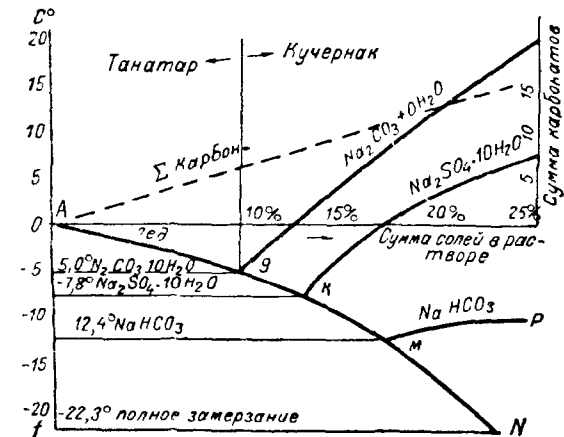


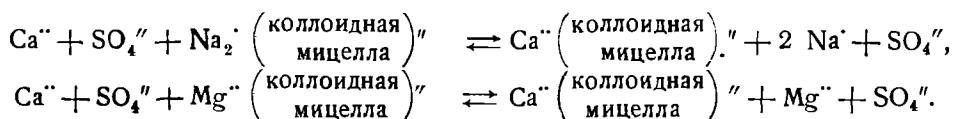
Рис. 49. Диаграмма солевого равновесия для соляных озер Танатар и Кучерпак (Кулундинская степь) (по С. В. Макарову).

Таблица 53
Химический состав рассола некоторых озер Кулундинской степи (по Е. В. Ивановой)

Озеро	Σ на 1 л							Сумма ионов
	$HCO_3' + CO_3''$	CO_3''	Cl'	SO_4^{--}	Ca^{++}	Mg^{++}	$Na^+ + K^+$ вычисленные	
Б. Петуховское, 16/IX	47,34 776	20,4 —	16,38 468,0	0,418 8,5	0,010 0,5	0,014 1,2	28,77 1251	69,26
Танатар, 19/II	58,96 966,5	25,4 847	21,3 608,6	5,4 112	нет —	0,04 3,3	— 1584	98,02
Кучерпак, 25/VI	63,39 1039	30,36 1012	12,96 370,3	1,70 35,8	нет —	0,03 2,5	33,03 1436	78,89
Иодное, 10/IX	30,3 496,7	12,1 12,1	65,6 1874	40,4 841,7	0,03 1,5	0 —	— 3211	198,3
Живописное, 10/IX	92,0 1508	14,6 —	37,8 1080	62,8 1308	0 —	0 —	— 3897	268

Сульфатное озеро. При наличии в водах, питающих озеро, соотношения ионов $\text{HCO}_3' < \text{Ca}'' + \text{Mg}''$ (воды 2-го типа) накопления HCO_3' не происходит из-за выпадения CaCO_3 и MgCO_3 , и озеро аккумулирует Cl' или SO_4'' при очень малом содержании HCO_3' и CO_3'' . Тип озера в этом случае будет определяться, в первую очередь, преобладанием в питающей озеро воде иона Cl' или иона SO_4'' . Обычно в поверхностных и подземных водах, питающих озеро континентального типа, SO_4'' преобладает над Cl' , поэтому обычно сульфатных озер встречается больше, чем хлоридных.

Для накопления катионов в воде озера будет иметь значение только та часть Ca'' и Mg'' , которая по эквивалентам превышает количество HCO_3' в воде притока. Накопление Ca'' при этом будет происходить медленнее, чем Mg'' , потому что хотя первого в питающей озеро воде обычно бывает больше, чем второго, но количество выпадающего CaCO_3 значительно превышает MgCO_3 благодаря его меньшей растворимости. Кроме того, содержание Ca'' ограничено присутствием больших количеств SO_4'' , и, наконец, Ca'' может легче выходить из раствора при обменной адсорбции с частицами пород, почв и илов по схеме:



Данные равновесия, по С. А. Щукареву, обратимы и протекают слева направо при увеличении концентрации Ca'' .

Следовательно, процесс метаморфизации в сульфатном озере ведет к накоплению в его воде ионов SO_4'' и Cl' и Na' и Mg'' .

При достаточно возросшей концентрации этих ионов из раствора может начать выделяться мирабилит по схеме равновесия солей:



Приведенное равновесие имеет громадное значение для минеральных озер, и, несмотря на все многообразие их ионного состава, большинство соляных озер связано с этой равновесной системой.

Зависимость между компонентами этой системы подвергалась изучению со стороны целого ряда исследователей (Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, И. Б. Файгельсон, А. Г. Бергман и др.), составивших солевые диаграммы равновесия этой системы. На рис. 50 приводится политермическая диаграмма этой системы для воды Карабогаз-гола по Н. С. Курнакову. Для изображения данной системы из 5 независимых переменных (вода, температура и 3 соли) требуется четырехмерная система координат. По трем осям (рис. 50) отложено число молекул солей на 1000 молекул воды. Четвертая ось представляет температуру.

Состав данного раствора определяется посредством так называемой тетрады точек, которая выражается плоским четырехугольником, соединяющим равновесие точки солей. Для этого с оси t° восстанавливают в обе стороны перпендикуляры до пересечения с кривыми; проекция точек пересечений дает на соответствующих осях состав MgCl_2 и Na_2SO_4 , а линия проекции во 2-м квадранте — Na_2Cl_2 . Вытянутость точек вдоль оси температур в 1-м квадранте (MgCl_2) показывает, что количество Mg'' в растворе мало меняется от температуры. Скопление точек во 2-м квадранте (MgCl_2 и NaCl) указывает на малое изменение MgCl_2 и NaCl от температуры, в отношении которых раствор остается более или менее ненасыщенным.

Наибольший интерес представляет 4-й квадрант (Na_2SO_4), расположение точек в котором показывает на сильную зависимость содержания Na_2SO_4 при данном соотношении ионов от температуры. Нанесенные в квадранте точки относятся к разному времени года, и соединяющая их кривая рисует, таким образом, изменение содержания Na_2SO_4 при различных температурах в условиях данной системы. Мирабилит вследствие этого выделяется на озерах зимой или при значительной концентрации рапы — летом в течение ночи.

Если озеро имеет в притоке достаточно мощное пополнение $\text{SO}_4^{''}$, то подобное состояние может продолжаться для озера весьма продолжительное время. Изменение условий питания и климата, даже в течение некоторого периода, а для ряда озер и времени года, может повлечь садку следующей из этой системы соли — NaCl , а затем эпсомита — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Так, например, в заливе Карабогаз-гол, в течение большого периода времени имевшего приток воды из Каспийского моря, осаждался мирабилит. Но падение за последние 20 лет уровня Каспийского моря и увеличение концентрации солей в Карабогаз-голе при уменьшившемся притоке каспийской воды вызвало выпадение в Карабогаз-голе с 1939 г. одновременно с мирабилитом NaCl .

Во многих случаях климатические условия не позволяют рапе соляных озер концентрироваться до такой степени, чтобы начали садиться другие соли кроме поваренной, поэтому наступление садки NaCl позволяет в сульфатных озерах долгое время поддерживаться равновесию при достаточно большом содержании $\text{SO}_4^{''}$ в рапе. При условиях, способствующих прогрессивному повышению концентрации рапы в озере, и при наличии достаточного количества Cl' в водах притока будет происходить накопление последнего, ведущее к преобладанию в рапе озера Cl' над $\text{SO}_4^{''}$. Это обуславливается большей потерей SO_4 , чем Cl' , из-за: 1) малой растворимости CaSO_4 , который вносится, главным образом, притоком, 2) выделения $\text{SO}_4^{''}$ кальцием, появляющимся в растворе при обменной адсорбции Na' в растворе с породами и почвами, вносимыми притоком и ветром в озеро, 3) биохимического потребления сульфатов, 4) большей потери $\text{SO}_4^{''}$ при выпадении мирабилита, чем Cl' при садке NaCl .

В содержании катионов преобладание Na' или $\text{Mg}^{''}$ будет зависеть от содержания их в воде притока и от интенсивности процессов метаморфизации, определяющих их содержание в воде (доломитизация, обменная адсорбция).

По типу воды сульфатное озеро относится ко второму типу, но с повышением концентрации рапы и усилением процессов метаморфизации ионного состава она переходит к третьему типу.

Хлоридное озеро. Хлоридные озера могут возникнуть непосредственно при соответствующих условиях питания — содержании в воде притока преобладающего над другими ионами количества Cl' , что, например, наблюдается в озерах Баскунчак, Индер. Преобладающим катионом в этом случае будет большей частью Na' . Вносимые одновременно в озеро ионы HCO_3' , $\text{SO}_4^{''}$, $\text{Ca}^{''}$ и $\text{Mg}^{''}$ выпадают в озере в виде CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , и в озере идет накопление главным образом Cl и Na' . Однако при достижении значительных концентраций, в силу обменной абсорбции, часть Na' может замениться на $\text{Mg}^{''}$, и в некоторых случаях метаморфизация ионов может пойти так далеко, что в растворе начнет увеличиваться содержание $\text{Ca}^{''}$. Однако это направление метаморфизации (по классификации Кротова IV и V классы) будет происходить только при достаточно благо-

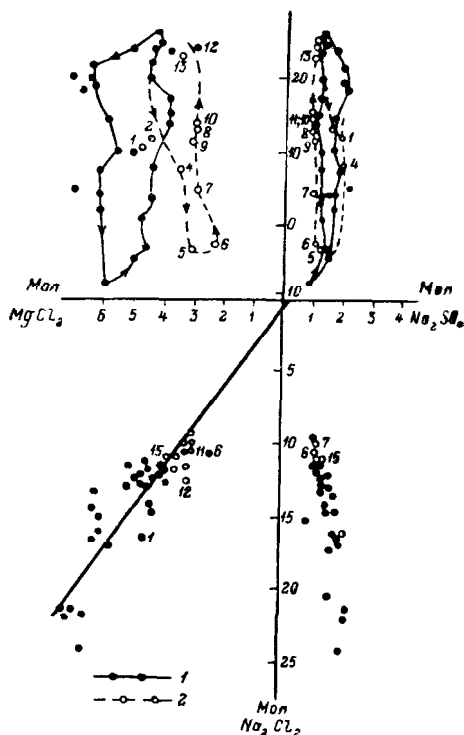


Рис. 50. Политермическая диаграмма равновесия солей системы $2\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$ для воды залива Карабогаз-гол (по Н. С. Курнакову).

1 — цикл с 15/VII 1930 г. по 1/VII 1931 г., 2 — цикл 15/IX 1931 г. по 18/VIII 1932 г.

приятных климатических условиях (высокая сухость климата) и других факторах, благоприятствующих метаморфизации.

Кроме возможности непосредственного образования хлоридных озер, они, как было видно выше, могут образоваться при соответствующих условиях из озера другого типа. Как показали результаты бурения донных отложений, корневые пласты многих хлоридных озер представлены солями: мирабилитом, астраханитом и эпсомитом. Причиной всего этого является лучшая растворимость хлористых солей по сравнению с сульфатами и карбонатами, раньше хлоридов выпадающих в больших количествах в осадок. Следовательно, хлоридные озера при засушливом климате и соответствующих условиях питания являются наиболее стабильными из прочих минеральных озер, и, как справедливо отмечает М. Г. Валяшко: „... наиболее устойчивым, жизнеспособным рассолом, понимая под этим комплекс из воды и растворенных в ней солей, будет рассол, который 1) трудно испаряется, 2) трудно выделяет растворенные соли и легко переводит их обратно в раствор при разбавлении и 3) трудно взаимодействует с окружающей почвой, горными породами и солями, вносимыми питающей озеро водой ...“, и далее: „... из трех типов рассолов соляных озер — карбонатного, сульфатного и хлоридного — больше всего удовлетворяет этому условию (подчеркиваю — в сухом климате) последний, т. е. хлоридный, тип. Отсюда напрашивается вывод, что все соляные озера должны по своему составу стремиться к типу хлоридных озер“.

Зависимость типа минеральных озер от физико-географических условий и особенно климата определяет их географическую зональность распространения по земной поверхности.

По А. И. Дзенс-Литовскому, полоса минеральных озер в СССР занимает южную зону степей, полупустынь и пустынь и тянется на огромном протяжении — от нижнего Дуная на западе и до Великого океана на Дальнем Востоке. От устья Дуная она тянется узкой полосой по Азово-Черноморскому побережью, расширяясь к востоку от нижнего течения Дона по Манычу, северокавказским степям, Нижнему Поволжью и прикаспийским степям. В Азии к ней относятся степи Казахстана, пустыни Средней Азии и Западно-Сибирская низменность. Особенно многочисленны озера среднеазиатских пустынь, к которым относятся также и величайшие моря-озера: Каспий, Арал, а также оз. Балхаш.

Северная граница озерной зоны очерчивается черноземно-степной полосой, а на юге горными областями и распространением латеритовых почв азиатских субтропиков. Озерная зона, лежащая между этими границами, характеризуется распространением солонцеватых и солончаково-каштановых почв и преобладанием среднегодовых величин испарения над количеством выпадающих осадков. Распространение карбонатных озер совпадает с северной частью озерной зоны в области залегания каштановых почв сухих степей. К востоку от Оби озерная зона включает отдельные районы: в Минусинской котловине, Селенгинской Даурии, Заяблонье.

Лишь в отдельных местах более северных широт, где возникновение минеральных озер происходит от выхода на поверхность минеральных источников, наблюдаются интразональные включения минеральных озер. Таковы, например, минеральные озера карстового типа на Лено-Вилуйской равнине, у Старой Руссы и некоторые другие.

ГЛАВА VII

ГИДРОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

К подземным относятся воды, заполняющие в капельно-жидком состоянии пустоты и поры в почвах и породах, слагающих земную кору. Поэтому к особенностям, определяющим их химический состав, следует, прежде всего, отнести тесную связь воды с разнообразными по составу породами и почвами, с которыми они соприкасаются. Вода, пронизывающая всю толщу земной коры, содержится, в том или ином количестве, в самых различных почвах и породах. Форма ее,

в зависимости от характера породы и ряда физических условий, может быть: в виде тончайших пленок, обволакивающих частицы внутри (гигроскопическая влага) и снаружи (пленочная влага), в виде воды, заполняющей тончайшие капилляры, образуемые в промежутках между отдельными частицами, и, наконец, при достаточно большом количестве влаги в капельно-струйчатом состоянии, при котором могут образовываться подземные водоемы значительной мощности в виде водоносных слоев.

Другой особенностью является разобщенность между собой отдельных водоносных горизонтов, разделенных слабо фильтрующими или совершенно водонепроницаемыми слоями. Наличие подобных водонепроницаемых пластов пород обуславливает слабый водообмен, а часто и полное его отсутствие между водоносными горизонтами, лежащими даже непосредственно один под другим на сравнительно небольшом расстоянии.

Большое значение для характера химического состава подземных вод имеет глубина их залегания. Она определяет не только изменение физических условий, но и степень гидрогеологической раскрытости данного водоносного горизонта, т. е. его связь с поверхностными водами. Естественно, что чем глубже залегает данный водоносный горизонт, чем дальше от него находится область питания и чем более водопроницаемы расположенные над ним породы, тем меньшую связь он имеет с водами поверхности, тем более постоянен будет его химический состав во времени и тем теснее он будет зависеть от происхождения и состава вмещающих его пород. Вместе с тем, глубина залегания данного горизонта будет большей частью определять и продолжительность воздействия данной воды на породы. Большое значение для химического состава воды будет иметь и скорость фильтрации ее через породы, причем чем меньше скорость движения воды, тем больше будет ее минерализация.

Из прочих условий, определяющих химический состав подземных вод, следует отметить: 1) ограниченность соприкосновения вод с атмосферой; лишь самые близкие к поверхности слои воды более или менее находятся под ее воздействием, расположенные же ниже первого водоупорного слоя практически не имеют контакта с атмосферой; 2) различие физических условий на разных глубинах, из которых особенно резко меняется при этом давление, хотя и температура, при достаточно больших глубинах залегания водоносных горизонтов, сильно возрастает книзу. Наконец, для подземных вод характерно незначительное влияние биологических процессов при одновременно возросшем значении микробиологических факторов. Отсутствие света и свободного кислорода делает практически невозможным развитие растительности в подземных водах, и жизнь макроорганизмов почти полностью замирает уже начиная с весьма небольших глубин, в то время как именно отсутствие света и кислорода часто способствует развитию особых микроорганизмов, жизнедеятельность которых наблюдается даже на весьма значительных глубинах.

Все это определяет основные черты химического состава подземных вод, к которым надо отнести:

1) исключительное качественное разнообразие химического состава подземных вод. Соприкасаясь с самыми разнообразными породами в самых различных физических условиях, подземные воды содержат в тех или иных количествах все встречающиеся в земной коре элементы, причем многие из них при значительном содержании. Так, встречаются воды с повышенным количеством Fe , Mn^{++} , NO_3^- , NO_2^- , Ra , H^+ , Zn^{++} , As и т. д. Соотношения между главнейшими ионами в подземных водах могут быть самыми различными, и среди них можно встретить воды всех классов, групп и типов;

2) разнообразие величин минерализации подземных вод, среди которых можно встретить воды с минерализацией всех градаций от пресных до рассолов.

Разнообразие химического состава подземных вод и условий их существования не позволяет еще сейчас охарактеризовать их в достаточно полном объеме, и здесь можно будет отметить только основные общие черты их химического облика.

В существующих классификациях подземные воды подразделяются, в зависимости от положенного в основу принципа, по условиям залегания, происхождению, по геологическому возрасту пород, по гидравлическим свойствам и пр. При рассмотрении химического состава подземных вод трудно придерживаться какого-либо одного из этих принципов и приходится допустить некоторое отступление, рассматривая воды как со стороны глубины их залегания, так и в отношении особенностей их химического состава, выделяя, таким образом, наряду с почвенными, грунтовыми и междупластовыми водами, минеральные воды и, наконец, воды специфического состава.

Грунтовые воды

Грунтовые воды, т. е. воды, лежащие выше первого водоупорного слоя, весьма различны по своему химическому составу. При сравнительно небольшой глубине залегания от поверхности, их режим в значительной степени зависит от гидрометеорологических условий, а это обстоятельство определяет целый ряд особенностей формирования химического состава, присущих этому виду подземных вод.

К этим особенностям следует прежде всего отнести легкую проницаемость в грунтовые воды атмосферных осадков и поверхностных вод, что создает сезонные изменения в их химическом составе. Близость к дневной поверхности резко увеличивает величину испарения, создает возможность аэрации водоносного слоя, а также обуславливает влияние на состав воды биологических процессов, протекающих в верхних слоях воды (минерализация органического вещества, воздействие корневой системы растений).

Химический состав грунтовых вод будет, таким образом, зависеть, помимо состава пород, вмещающих данный водоносный горизонт, и характера почв, развитых на поверхности, еще от состава питающих их вод (будут ли это атмосферные осадки, фильтрующиеся через почву, речные или морские воды, проникающие в данный водоносный горизонт, или поднимающиеся через трещины в породах напорные глубинные воды), близости к поверхности и климатических условий местности.

Т а б л и ц а 54

Зависимость между глубиной залегания грунтовых вод и их минерализацией
(по В. А. Ковда)

Район	Глубина начала повышения мине- рализации грун- товых вод, м	Глубина начала сильного повы- шения минерали- зации грунтовых вод, м	Глубина начала весьма сильного роста минерали- зации грунтовых вод, м
Кулуиндинская степь	2,5	2,5	1,3
Каспийская низменность (Нижнее Поволжье) . .	3,0	2,0	1,5
Дельта Аму-Дарьи (Хорезм; Чимбай)	3,8	3,2	2,0
Голодная степь	4,0	3,0	2,0
Долина р. Вахш	4,0	3,5	2,0

Особенно важное значение для минерализации грунтовых вод имеет процесс испарения, в свою очередь зависящий от климата и рельефа местности. При глубоком залегании грунтовых вод внутрипородное испарение не оказывает большого влияния на увеличение минерализации воды, но, начиная с некоторой глубины, испарение становится весьма важным фактором, определяющим минерализацию

грунтовой воды. Эта глубина в значительной мере определяется возможностью капиллярного поднятия воды к поверхности и для различных районов колеблется в пределах от 2,5 до 3,0 м. Поэтому наиболее близкие к поверхности почвенные растворы, при достаточно сильном испарении, могут иметь очень большую величину минерализации. Испаряясь через поверхность почвы, грунтовые воды оставляют в ней свои соли, и это обстоятельство является одним из важнейших факторов засоления грунтов и почв в засушливых районах. В табл. 54 приводятся цифры, характеризующие глубины, выше которых наблюдается сильный рост минерализации грунтовых вод некоторых засушливых районов СССР, а на рис. 51 — величина минерализации в зависимости от глубины залегания грунтовых вод. Процесс испарения грунтовых вод через почву носит сезонный характер, почти прекращаясь под действием атмосферных осадков во влажные периоды года.

Минерализации грунтовых вод способствует своеобразная деятельность растений. Корневая система растений, проникающая у многих из них в засушливых районах на значительные глубины (до 5—7 м), вытягивает влагу и испаряет ее через свою листву в вегетационный период в количествах, не уступающих тем, которые испаряются непосредственно с почвы. Этой транспирационной деятельностью растений создается повышение минерализации грунтовых растворов. К повышению минерализации также ведет выделяемая корневой системой в процессе жизнедеятельности растений угольная кислота, способствующая растворимости карбонатов кальция и магния. При воздействии растений на грунтовые воды одновременно происходит дифференциация ионного состава раствора; растения потребляют только определенные ионы K^+ , Ca^{++} , HPO_4^{--} , NO_3^- и частично SO_4^{--} , оставляя Cl^- , Mg^{++} и SO_4^{--} . В результате избирательного действия растениями извлекается с глубины на поверхность большое количество ионов, которые после отмирания растений и минерализации его остатков способствуют засолению почвы.

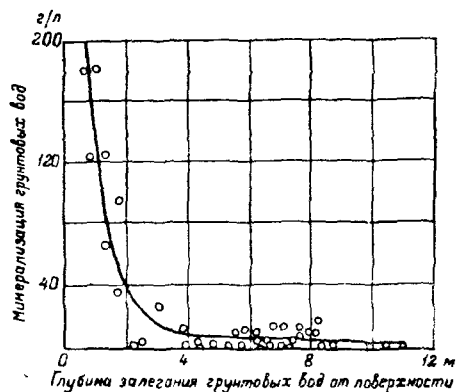


Рис. 51. Зависимость между глубиной залегания и минерализацией грунтовых вод Каспийской низменности (по В. А. Ковда).

Находясь в зависимости от количества выпадающих атмосферных осадков и температуры воздуха, процесс испарения, а следовательно, и минерализация грунтовой воды являются функцией климата, и при прочих равных условиях очевидно, что чем суше будет климат, тем больше будет минерализация грунтовой воды и, наоборот, при избыточном увлажнении минерализация будет невелика. Эта зависимость, совместно с некоторыми другими факторами, характеризующими состав пород и условия залегания грунтовых вод, создают зональность в характере минерализации грунтовых вод. Так, по В. С. Ильину, в Европейской части СССР в направлении с севера на юг намечается следующая последовательная смена зон:

1. Зона тундровых грунтовых вод, очень близко залегающих к дневной поверхности. По составу эти воды отличаются большим содержанием органических веществ и почти полным отсутствием минеральных солей.

2. Грунтовые воды севера, отличающиеся от предыдущих несколько большей глубиной залегания (2—6, редко 10 м). Они содержат уже большее количество ионов и меньше органических соединений; залегают на значительном пространстве северной половины Европейской части СССР.

3. Грунтовые воды зоны неглубоких оврагов, залегающие на большой глубине (до 20—25 м). Они отличаются большей минерализацией и утрачивают примесь органических веществ. В оврагах и речных долинах образуют обильные ключи, питающие реки.

4. Грунтовые воды глубоких оврагов. Глубина их залегания увеличивается, но все же качество их удовлетворительное, жесткость средняя. В оврагах и речных долинах обычны выходы ключей.

5. Грунтовые воды овражно-балочной зоны, залегающие на глубине до 50—60 м. Минерализация их еще более сильная и доходит до степени непригодности для питья.

6. Зона причерноморских балок. Грунтовые воды залегают очень глубоко, иногда глубже 100 м, обычно очень жестки, засолены или солоноваты. Ближе всего подходят к дневной поверхности в балках, водоразделы же лишены сколько-нибудь значительных запасов грунтовых вод.

7. Зона прикаспийских балок. Грунтовые воды залегают местами близко к дневной поверхности, но сильно засолены.

Наряду с данной зональностью минерализации грунтовых вод встречаются и отклонения (азональные грунтовые воды), создаваемые местными условиями, как, например, при развитии карстовых явлений, болотных массивов или выход на поверхность через трещины с глубин напорных вод совершенно иной минерализации.

Таким образом, все грунтовые воды зон с избыточной влажностью являются мало минерализованными. По ионному составу эти воды обычно характеризуются преобладанием ионов HCO_3' , Ca'' и Mg'' . Содержание SO_4'' и Cl' в незагрязненных грунтовых водах обычно значительно меньше. Как пример химического состава грунтовых вод четвертичных отложений северо-западных районов Европейской части СССР, в табл. 55 приводятся анализы вод некоторых гидрогеологических районов, которые обычно выделяют не только по происхождению и характеру пород, составляющих данный водоносный горизонт, но и согласно условиям их залегания, зависящим от форм рельефа.

Таблица 55

Химический состав грунтовых вод некоторых колодцев северо-западной части СССР (в мг/л) (ледниковые отложения)

Пункт	pH	HCO_3'	SO_4''	Cl'	NO_3'	NO_2'	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	$\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ мг-экв	Окисля- емость
с. Бабково	7,2	300	10,6	9,4	3,0	0,04	5,1	5,2	1,9
с. Язвва	6,6	156	23	60	36	0,18	33	2,79	2,9
с. Каушта	6,4	105	7,6	25	15	0,02	21	1,35	8,4
с. Милитино	7,1	504	39	60	3,3	0,04	40	9,1	3,4
с. Ширск	7,2	305	15,1	17	3,8	0,02	12	5,35	2,7
с. Тикопись	6,2	176	22	19,6	3,6	0,02	33	2,55	21,8

Наоборот, в зонах с засушливым климатом, как, например, в районах Прикаспийской низменности, Южного Заволжья, степях Западной Сибири и полупустынях Казахстана и Средней Азии, грунтовые воды большей частью минерализованы, причем минерализация нередко достигает весьма больших величин. Наибольшие величины в ее засушливых районах доходят до 100—150 г/л, обычно же они несколько ниже. В мокрых солончаках и засоленных глинах, являющихся переходными к соляным озерам, минерализация иногда может доходить до 200 г/л. Достижение больших величин в грунтовых водах затрудняется наличием оттока имеющих большой удельный вес грунтовых растворов в нижние слои и соседние зоны. Скорость этого процесса гравитационного перераспределения вод большей частью выше, чем скорость протекания засоления грунтовых вод, и вследствие этого в них поддерживается определенное равновесие, ограничивающее при данных физических условиях величины минерализации.

Сравнительная характеристика минерализации и состава ионов
в грунтовых водах главных районов засоления в СССР

(по В. А. Ковда)

Район	Минерализация в г/л при начале				Концентрация при насыщении раствора, мг-экв		Тип засоления
	преобладания Cl' над SO ₄ ''	насыщения раствора SO ₄ ''	преобладания Mg'' над Ca''	насыщения раствора Ca''	SO ₄ ''	Ca''	
Кулундинская степь	при минимальных кон-центр. (<1 г/л)	120	3—5	40	360	10—15	Cl' > SO ₄ '' > HCO ₃ ' Na' > Mg'' > Ca''
Среднее По-волжье	0,5—1,0	10	12	не насту-пает при 65	40	не насту-пает при 150	Cl' > SO ₄ '' Na' > Mg'' > Ca''
Кура-Араксин-ская низмен-ность	5	20	10	10	60	100	Cl' > SO ₄ '' Na' > Mg'' > Ca''
Каспийская низменность .	5	40	3	60—80	150	100	Cl' > SO ₄ '' Na' > Mg'' > Ca''
Долина р. Вахш	5	85	50	10	160	100	Cl' ≈ SO ₄ '' Na' > Mg'' ≈ Ca''
Голодная степь	20	40	12	10	250	100	Cl' ≈ SO ₄ '' Na' > Mg'' > Ca''
Сухая дельта р. Кашка-Дарья	20—25	—	1—2	30—40	—	60	Cl' ≈ SO ₄ '' Na' > Mg'' > Ca''
Бухарский оа-зис	60—70	90	1—2	60—70	600	*60	Cl' < SO ₄ '' Na' ≈ Mg'' > Ca''
Ферганская до-лина	100	100	не насту-пает до 100	60	800	220	Cl' < SO ₄ '' Na' ≈ Mg'' и Ca'' Ca'' > Mg''
Дельта Аму-Дарьи	не насту-пает при 130	не насту-пает при 130	40	не насту-пает при 130	более 1 000	не насту-пает при 230	Cl' ≈ SO ₄ '' Na' > Mg'' > Ca''

Характер ионного состава грунтовых вод с повышенной минерализацией создается в результате соотношения процессов аккумуляции ионов в воде и выпадения солей соответственно их растворимости, протекающих под воздействием целого ряда факторов физико-географического, химического и биохимического характера, определяющих минерализацию природной воды.

В. А. Ковда различает следующие четыре основные стадии формирования минерализации грунтовых вод.

1) Стадия силикатно-карбонатных вод с малой минерализацией и характерным преобладанием в своем составе ионов HCO_3' , CO_3'' , Ca'' , Mg'' , Na' и силикатов. При насыщении воды некоторыми из этих ионов происходит выпадение из раствора в осадок соединений карбонатов и силикатов.

2) Стадия сульфатно-карбонатных вод, для которой характерна более повышенная минерализация (3—5 г/л) и выпадение в осадок при насыщении карбонатов и сульфатов кальция совместно с соединениями кремния.

3) Стадия хлоридно-сульфатных вод, наступающая в отдельных районах при различных величинах минерализации грунтовых вод. Например, для Кулундинской степи она наступает при минерализации свыше 0,5—1,0 г/л, для Каспийской низменности — при более 5 г/л и т. д. (табл. 56). Верхний предел этой стадии может быть при весьма высоких величинах минерализации в зависимости от соотношения ионов (при $\text{SO}_4'' > \text{Ca}''$). Для этой стадии характерно непрерывное совместное выпадение в осадок соединений кремния, CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 и частично Na_2SO_4 .

4) Стадия сульфатно-хлоридных вод, являющаяся наиболее поздней в общем процессе роста минерализации грунтовых вод. Наступает при близко расположенных к поверхности (1—1,5 м) водах в бессточных областях, причем минерализация наблюдается не менее 20 г/л. Под солонцами она в большинстве случаев достигает больших величин до 30—70 г/л, а иногда, особенно в соляных грязях, до 150—200 г/л. Эта стадия характеризуется насыщенностью раствора силикатами, карбонатами Ca и Mg, сульфатами Ca и Na, которые выпадают в осадок. При сильно возросшей минерализации раствора большое значение в этих водах имеют процессы катионного обмена Na' на Ca и Mg в породах, в результате чего в воде часто накапливаются повышенные количества Ca'' и особенно Mg'' . Однако при недостижимости в грунтовых водах таких концентраций, при которых начинается выпадение NaCl , в них, даже при грунтовых водах большей минерализации, сравнительно редко наблюдается преобладание Mg'' и Ca'' над Na' .

Примером различных стадий засоления почвенных вод могут служить данные по Средней Азии (табл. 57), где встречаются воды с различным соотношением ионов и величиной минерализации.

Таблица 57

Химический состав почвенных растворов в некоторых районах Средней Азии
(в г/л) (по В. А. Ковда)

Район	Плотный остаток	CO_3''	HCO_3'	Cl'	SO_4''	Ca''	Mg''	K'	Na'
Фергана	351,4	нет	0,93	31,95	128,8	6,97	20,31	1,22	85,6
"	80,3	0,09	0,60	2,69	47,3	9,20	3,13	1,15	7,41
"	12,34	0,03	0,3	2,22	4,65	0,88	1,04	0,34	0,57
"	4,68	0,03	0,20	0,13	3,01	0,64	0,33	0,06	0,19
Голодная степь	419,6	нет	0,91	145,8	96,4	0,42	22,8	7,03	93,4
"	170,1	0,1	0,63	63,1	36,5	0,63	5,92	3,79	44,5
"	30,1	0,01	0,26	10,5	7,85	0,93	1,37	0,14	6,93
"	5,15	0,01	0,46	0,13	3,0	0,64	0,32	0,17	0,32

Выделенные четыре стадии формирования минерализации грунтовых вод и их ионного состава меняются по территории в зависимости от изменения условий. Часто даже в пределах одного большого района, неоднородного в отношении условий питания и оттока грунтовых вод, наблюдается одновременное существование нескольких стадий, причем при постоянстве факторов, влияющих на минерализацию воды, наблюдается зональная смена вод по характеру химического состава. Это явление особенно хорошо заметно по зональному расположению грунтовых вод различной минерализации в пределах поймы рек и ирригационных каналов, протекающих в засушливых областях. Фильтрующиеся в грунт мало минерализованные воды рек и каналов, постепенно испаряясь и взаимодействуя с породами, метаморфизируются, создавая ясную зональность в минерализации воды даже на сравнительно небольших протяжениях (рис. 52). Происходящая метаморфизация ионного состава создает в стороны от речной артерии зональное изменение химического состава воды от сульфатно-карбонатного к хлоридно-сульфатному и, наконец, к сульфатно-хлоридному. При этом характерно, что наиболее глубоко залегают фильтрующиеся с поверхности пресные воды, а воды последующих стадий минерализации располагаются соответственно ближе к поверхности при наибольшем приближении к ней вод стадии сульфатно-хлоридного засоления.

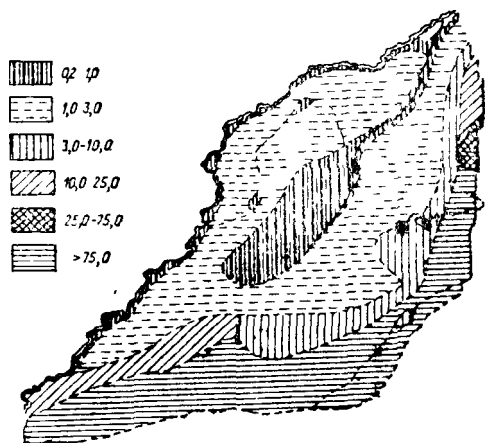


Рис. 52. Схема изменения минерализации грунтовых вод Шахмуровской системы (Бухара) по отношению к источникам питания (по Н. Кисарину).

Постепенная смена величины минерализации с изменением ионного состава грунтовой воды, в последовательности данных стадий минерализации, в большом

масштабе прослежена В. Н. Куниным на примере метаморфизации фильтрующихся вод Аму-Дарьи при движении грунтового потока через Кара-Кумы в направлении к Каспийскому морю.

Изменение ионного состава воды при увеличении ее минерализации позволяет для сходных в отношении физико-географических условий районов выявить ясную зависимость между содержанием отдельных ионов и минерализацией воды. На рис. 53, 54, 55 приводятся зависимости между содержанием отдельных ионов и общей величиной

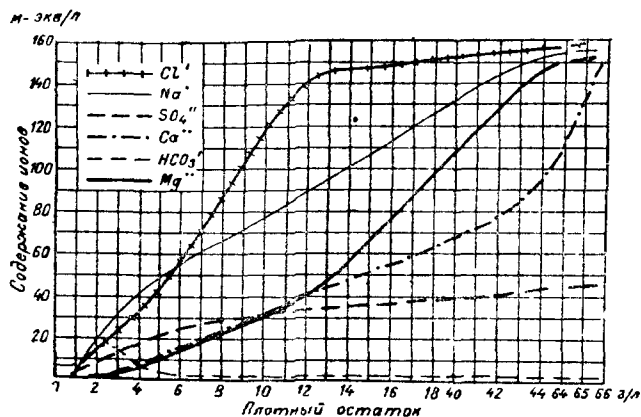


Рис. 53. Зависимость между минерализацией и составом ионов в грунтовых водах Северного и Среднего Поволжья (по В. А. Ковда).

минерализации для некоторых районов засоления СССР. Выраженная эмпирическими кривыми зависимость является результатом осреднения существующих связей, но достаточной для того, чтобы в первом приближении производить вычисления по известному содержанию одного из ионов общего содержания минеральных веществ.

Из растворенных газов в грунтовых водах присутствуют CO_2 , кислород, азот и сероводород. Интенсивно протекающие в почвах процессы окисления органического вещества создают условия для накопления CO_2 в количествах, значительно превышающих содержание ее в поверхностных водах. Например, наблюдающееся

иногда в почвах парциальное давление CO_2 до 3% может создать содержание растворенной CO_2 до $0,03 \cdot 2774 = 83 \text{ мг/л}$ (стр. 18). При скоплении CO_2 , как, например, это часто имеет место в колодцах, парциальное давление CO_2 может быть еще выше. Наоборот, расходуемый на окисление кислород содержится, и то в поверхностных слоях, в очень малом количестве. Сероводород часто появляется в грунтовых водах в результате распада белковых органических веществ, а также биологического разложения сульфатов.

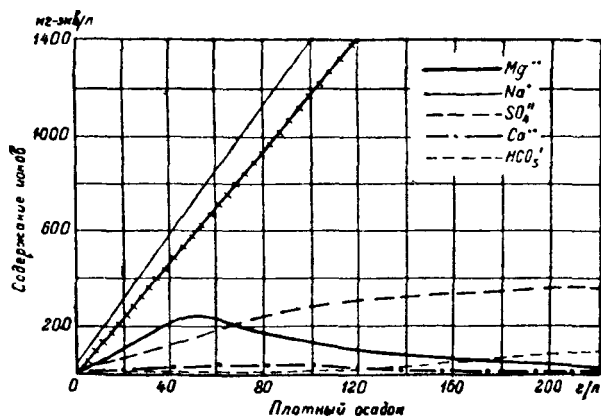


Рис. 54. Зависимость между минерализацией и составом ионов в грунтовых водах Кулундинской степи (по В. А. Ковда).

Почвенные воды из всех природных вод наиболее богаты соединениями азота, выделяющимися как при процессе минерализации органического вещества, так и вносимых атмосферными осадками. Большую роль в отношении обогащения грунтовых вод соединениями азота играет деятельность человека, вывозящего и рассеивающего на больших площадях азотистые минеральные и органические удобрения. Часто в грунтовых водах вблизи унавоженных пашен и дворов можно встретить высокое содержание NO_3^- , измеряемое десятками мг/л . Особенно много содержится NO_3^- , NO_2^- , и NH_4^+ в воде копанных колодцев в населенных пунктах, питающихся грунтовыми водами.

Междупластовые воды

В междупластовых водах, отличающихся от грунтовых наличием не только снизу, но и сверху водоупорного слоя, создаются несколько иные условия для формирования химического состава воды. Химический состав в этих водах будет определяться в основном двумя факторами, от которых будут зависеть другие условия, влияющие на химический состав природной воды: степень гидрогеологической раскрытости данного горизонта и составом пород, вмещающих данный водоносный слой. В этих отношениях междупластовые воды далеко не одинаковы.

Артезианские воды, которые имеют напор благодаря мульдообразному (наподобие блюдца) или моноклиальному расположению (одностороннее наклонное расположение водоносных слоев от поверхности вглубь) пластов, выходящих краями на поверхность, имеют прямой контакт с поверхностными водами. Но часто, при

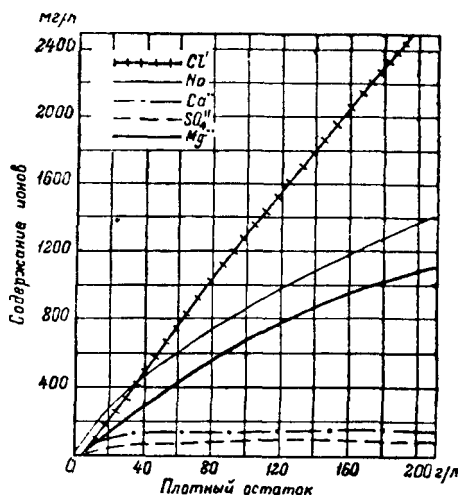


Рис. 55. Зависимость между минерализацией и составом ионов в грунтовых водах Каспийской низменности (по В. А. Ковда).

значительном удалении области питания и чрезвычайной медленности движения подземного потока, особенно через малопроницаемые породы, требуется очень продолжительное время (измеряемое иногда десятками лет) для подтока фильтрующихся с поверхности вод к месту их дренажа. Естественно, что, при столь тесном взаимодействии с породами в течение продолжительного времени, первоначальный состав воды сильно изменится, а сезонные колебания, наблюдавшиеся в нем, значительно, если не полностью, ступают. Таким образом, в напорных артезианских водах их химический состав должен меняться, возрастая от области питания в глубь артезианского бассейна, что обычно и наблюдается в действительности. При выходе артезианских вод через буровую скважину химический состав воды почти не меняется до выхода на поверхность. Воды же источников, питающихся артезианскими водами, на своем пути к земной поверхности могут смешиваться с водами других горизонтов, и их химический состав при этом может значительно измениться.

Пластовые водоносные слои с меньшей гидрогеологической раскрытостью, т. е. более полно изолированные от земной поверхности, а иногда и совершенно разобщенные с ней в данную геологическую эпоху, имеют все условия для создания иного характера химического состава воды. Для некоторых категорий этих вод, вообще, предполагается отсутствие связи путем фильтрации с поверхностными водами, или конденсации проникающих в породы паров из атмосферы, а допускается возможность образования воды конденсацией паров, поднимающихся из метаморфической глубинной зоны при выделении из магмы (ювенильные воды), или дегидратации некоторых минералов при повышенной температуре, или, наконец, из остатков древних инфильтрационных вод („ископаемые воды“), погребенных в предыдущие геологические эпохи. Для этих вод, разумеется, не приходится говорить о влиянии на химический состав климатических и сезонных факторов, и их состав является более или менее стабильным.

Вторым важнейшим фактором, от которого зависит химический состав междупластовых вод, является литологический состав пород, с которыми вода соприкасается при своей фильтрации через них. Выше (стр. 30) уже была подробно рассмотрена роль этого фактора.

Обычно подземные воды тесно связывают с геологическим прошлым этих отложений. Это до некоторой степени характеризует условия залегания подземных вод и литологический состав вмещающих их пород. Вместе с тем принадлежность воды к отложениям какой-либо геологической системы не определяет полностью особенностей ее химического состава, так как отложения различного возраста вместе с тем нередко сложены сходными породами. Так, важнейшие для формирования химического состава природных вод известняки в тех или иных количествах входят в состав почти всех морских отложений, так же как и широко распространенные мергели. Гипс является существенной составной частью пермских морских отложений (цехштейн), девонских известковых толщ, третичных морских отложений и одновременно некоторых других систем. Химический состав подземных вод некоторых геологических систем для отдельных районов в пределах СССР приводится в табл. 58.

Для подземных вод некоторых отложений все же характерны определенные черты химического состава воды. Так, подземные воды силурийской системы (в известняках) характеризуются минерализацией воды до 300—500 мг/л, преобладающим содержанием HCO_3' и незначительным присутствием SO_4'' и Cl' , при соответственно относительно высоком содержании Ca'' и Mg'' и очень небольшом количестве Na' . Наоборот, для подземных вод кембрийских отложений типична минерализация в пределах от 2 до 5 г/л при доминирующем содержании Cl' и Na' . Воды морских отложений пермской системы обычно имеют повышенную минерализацию при преобладающем содержании SO_4'' , Ca'' , Cl' и Na'' . Воды девонских отложений весьма различны по составу, и в зависимости от состава пород и условий залегания можно встретить воды самой различной минерализации — от пресных вод до рассолов.

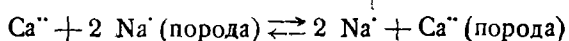
Химический состав подземных вод различных отложений

(в г/л)

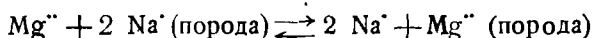
Пункт	Отложения	Сухой остаток	Cl'	SO ₄ "	HCO ₃ '	Na + K	Ca"	Mg	pH
Скважина в п. Мартышкино Лен. обл., здравница „Кубуч“	Нижнекембрийские	2 910	1,651	0,008	0,165	0,91	0,107	0,055	7,6
Скважина в г. Ленинграде, завод „Красный химик“	„	3,696	2,168	0,001	0,173	1,217	0,12	0,062	—
Скважина в с. Домашево, Лен. обл. Средний состав ключей, с. Пудость	Силур	—	0,01	0,048	0,386	0,055	0,105		7,3
Скважина в г. Каменец-Подольск	„	0,305	0,002	0,01	—	—	0,067	0,032	—
Скважина в г. Луга	„	0,584	0,057	0,091	—	—	0,104	0,053	—
Скважина в г. Луга	Среднедевонские известняки	0,210	0,002	0,002	0,25	0,23	0,054	0,016	7 2
Колодец с. Межвик, Лен. обл.	Средн. девон.	0,870	0,03	0,015	0,387	0,021	0,132		7,2
Скважина в г. Орел	Верхн. девон.	4,009	0,07	0,125	—	—	0,136	0,026	—
Скважина в г. Рязск	Лебедянские слои	—	—	—	—	—	—	—	—
Скважина в г. Москва, фаб-ка „Красная Роза“	То же	4,01	—	1,69	—	—	0,78	0,088	—
Скважина в районе г. Чебоксары	Каменноугольные (Серпуховский водн. горизонт)	1,264	0,199	0,204	—	—	0,225	0,09	—
Скважина в г. Москва, фаб-ка „Красная Роза“	Среднекаменноугольные	0,361	0,05	0,102	—	—	0,04	0,055	—
Скважина в районе г. Чебоксары	Пермские (татарский горизонт)	0,40	0,006	0,013	0,433	0,068	0,045	0,028	—
Скважина в районе Верхне-Чусовых Городков	Пермские нефтеносные слои	—	152	3,25	0,066	95,9	1,51	1,36	—
Скважина в районе г. Одессы (балка Холодная)	Меловые	34,77	19,33	0,479	—	12,73	0,96	0,76	—

В содержании отдельных ионов в подземных водах наблюдаются те же общие зависимости, которые свойственны, вообще, природным водам: с увеличением минерализации растет содержание анионов в последовательности: $\text{HCO}_3' \rightarrow \text{SO}_4'' \rightarrow \text{Cl}'$. В катионном составе солоноватых и умеренно соленых вод наблюдается переход от доминирующего содержания Ca'' к Na' при одновременном росте, но не преобладающем содержании Mg'' . Эта последовательность изменения ионного состава прежде всего зависит от растворимости солей, которые выпадают с увеличением концентраций раствора при превышении произведения растворимости данных ионов. При значительном увеличении концентрации, в результате взаимодействия

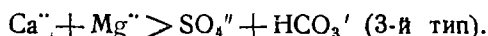
ионного состава воды с породами, соотношение ионов может опять измениться. При увеличении минерализации адсорбционное равновесие



и

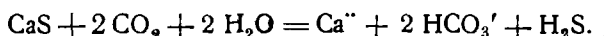


сдвигается все более справа налево, и воды обогащаются Mg^{++} и Ca^{++} за счет Na . В результате в подземных водах со значительными концентрациями, и особенно у находящихся продолжительное время во взаимодействии с породами, постоянно наблюдается соотношение



Для подземных вод, наиболее изолированных от поверхности, характер химического состава сильно меняется под действием сульфатредуцирующих бактерий. В результате их жизнедеятельности содержание сульфатов при анаэробных условиях резко уменьшается и даже может полностью исчезнуть. Подобные бессульфатные подземные воды постоянно встречаются в водоносных пластах с затрудненным и особенно с прекратившимся водообменом. В этих водах, в результате восстановления сульфатов, наблюдается присутствие сероводорода. Здесь происходит то же самое, что наблюдается и в глубинных слоях морей при отсутствии водообмена, только процесс десульфатации воды протекает значительно полнее.

При восстановлении сульфатов, как следствие происходящих химических реакций, наблюдается увеличение HCO_3' :



Это при замене Ca^{++} на Na влечет появление в этих водах соотношения ионов, свойственных водам первого типа: $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, или, как иногда их называют, щелочным водам.

Наиболее изученными междупластовыми водами с отсутствующим водообменом с поверхностными водами являются воды нефтяных месторождений. Наиболее закрытая структура свойственна именно этим водам, так как с этим связана и возможность существования нефти, которая в противном случае окислилась бы и не смогла бы сохраняться столь продолжительное время. Для химического состава этих вод характерно отсутствие SO_4^{--} и принадлежность в результате этого к первому или к третьему типу вод, часто называемых в гидрогеологической практике соответственно щелочными и хлоркальциевыми водами. Последние имеют

Таблица 59

Химический состав вод (в мг-экв на 100 мл) нефтениосных пластов
(промысел им. Сталина — Бибн-Айбат) (по В. А. Сулину)

Горизонт	Cl^+	CO_3^{--}	SO_4^{--}	Ca^{++}	Mg^{++}	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Тип
IV	216,3	0,50	—	21,7	21,5	173,4	III
V	210,7	1,72	—	13,2	28,7	170,5	III
VII	165,3	1,49	—	14,8	6,74	145,3	III
X	152,0	2,04	—	14,3	6,78	133,0	III
XII	152,0	3,13	—	6,08	3,45	145,6	III
XIII	152,3	4,63	—	3,64	3,96	149,3	III
XIII—XIV	135,4	6,90	—	2,14	5,44	134,7	III
XIV	76,1	13,2	—	0,61	0,94	87,8	I
XV	117,6	9,34	—	1,96	2,12	122,9	I
XV	54,1	17,7	—	0,32	0,69	70,9	I

по сравнению с первыми значительно большую минерализацию воды, так как адсорбционное равновесие между катионами в воде и породами зависит от минерализации. Переход от первого типа к третьему при полном отсутствии SO_4^{2-} с ростом минерализации можно заметить для вод нефтеносных месторождений даже в одном и том же районе на разных глубинах (табл. 59). Поэтому наличие указанных особенностей в химическом составе пластовых вод является одним из признаков возможного присутствия нефти, и это обстоятельство используется при ее поисках.

Из растворенных газов в глубинных подземных водах присутствуют в наибольших количествах CO_2 , прочие газы (N_2 , H_2S , He) встречаются в значительно меньших количествах. Кроме того, нередко встречается CH_4 , особенно в водах, связанных с месторождением нефти, затем H_2 и He. Скопление CO_2 и CH_4 часто бывают настолько значительными, что воды этих горизонтов фонтанируют из скважин, находясь под большим давлением.

Состав газов в подземных водах тесно связан с генезисом воды и процессами формирования химического состава воды, и это дает основание даже классифицировать подземные воды по содержанию газов, что делает, например, В. И. Вернадский, который выделил шесть классов природных вод: 1) кислородные, 2) углекислые, 3) азотные, 4) метановые, 5) сероводородные, 6) водородные. Кислород характерен только для вод, близких к поверхности, и с глубиной быстро исчезает.

Минеральные воды

Общие сведения. Под минеральными принято понимать воды, или способные в силу своего особого химического состава и физических свойств оказывать определенное физиологическое воздействие на человеческий организм, или выделяющиеся чем-либо в своем химическом составе среди прочих вод. Поэтому этот давно сложившийся в практике, но до сих пор точно не установленный термин не следует отождествлять с минерализованными водами, и хотя величина минерализации и является важным критерием в понятии „минеральные воды“, но известны минеральные воды с очень малой величиной минерализации. Минеральные воды являются одним из первых видов природных вод, химический состав которых подвергся систематическому изучению для выяснения давно замеченных лечебных свойств.

К минеральным водам относят также и воды, обладающие повышенными температурами (термальные воды) и повышенной радиоактивностью. К ним относят и некоторые озера, но основным критерием для выделения последних является величина минерализации, и к минеральным относят озера, имеющие воду с минерализацией свыше 35 г/кг. Этот предел является в значительной мере искусственным и обосновывается величиной солёности морских вод.

Для подземных минеральных вод величина минерализации имеет меньшее значение, а основное имеет содержание некоторых характерных ингредиентов ионного и газового состава, придающих воде бальнеологические свойства. К числу таких компонентов относятся: свободный CO_2 (при содержании $> 250 \text{ мг/л}$), сероводород (при общем содержании H_2S и его производных, в том числе HSO_3^- и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ $> 1 \text{ мг/л}$), Li^+ ($> 1 \text{ мг/л}$), Sr^{2+} ($> 10 \text{ мг/л}$), $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ ($> 10 \text{ мг/л}$), F^- ($> 2 \text{ мг/л}$), Br^- ($> 5 \text{ мг/л}$), J^- ($> 1 \text{ мг/л}$), HAsO_4^{3-} ($> 1 \text{ мг/л}$), BO_3^{3-} ($> 5 \text{ мг/л}$), Ba^{2+} ($> 5 \text{ мг/л}$).

Указанные пределы содержания данных ингредиентов являются весьма условными, так же как и само понятие „минеральные воды“.

Подземные минеральные воды в большинстве случаев представлены минеральными источниками, самонизливающимися под гидростатическим давлением или напором газов. В настоящее время все чаще выводят минеральные воды на поверхность искусственным путем с помощью буровых скважин. По происхождению минеральные источники относятся как к глубинным водам, так и к водам, сформированным в сравнительно неглубоких слоях земли. Наличие у воды повышенных

температур еще не означает происхождения воды с больших глубин; высокую температуру могут приобрести и фильтрующиеся поверхностные воды, достигая соответствующих глубин. Кроме того, температура воды у восходящих источников будет зависеть от условий ее поднятия на поверхность, т. е. будет ли она быстро подниматься по широким трещинам или же медленно просачиваться отдельными струйками.

По этим же причинам бывает большей частью затруднительно установить пути формирования химического состава воды минеральных источников, так как какого бы не была происхождения вода, она, прежде чем выйти на дневную поверхность, должна пройти сложный путь по трещинам и пустотам в земной коре, взаимодействуя с разнообразными слагающими ее породами. Сравнительно редко наблюдаются случаи, когда химический состав источника может быть целиком отнесен за счет процессов глубинного происхождения; большей же частью он или целиком отнесен к породам осадочного происхождения, или является комбинированным, и воды, в процессе своего подземного странствования, обогащаются различными компонентами, часто ничего общего не имеющими с их первоначальным составом.

Физические свойства. По физическим свойствам различают минеральные воды в отношении температурных условий и величин радиоактивности. По температуре делят минеральные воды на:

- | | | |
|---------------|---|--|
| 1) холодные | { | а) весьма холодные (ниже 4°),
б) холодные ($4-20^{\circ}$); |
| 2) термальные | { | а) теплые ($20-37^{\circ}$),
б) горячие ($37-42^{\circ}$),
в) очень горячие ($>42^{\circ}$). |

Весьма холодные источники встречаются в зоне вечной мерзлоты (Якутия, Забайкалье), термальные же главным образом в районах, связанных в недалеком прошлом с тектоникой (Кавказ, Алтай, Средняя Азия, Прибайкалье, Камчатка). Некоторые горячие источники имеют весьма высокие температуры, как, например, Паратунские (70°) и Нагатинские (80°) на Камчатке, Горячеводские ($81-90^{\circ}$), Акс (77°), Аахен (55°) и другие.

По радиоактивности источники подразделяют на:

- 1) слабо радиоактивные ($10-100$ эман);
- 2) среднерadioактивные ($100-300$ эман);
- 3) сильно радиоактивные (свыше 300 эман);
- 4) очень сильно радиоактивные (свыше $10\,000$ эман).

К числу источников, имеющих повышенную радиоактивность, относится сравнительно небольшое число источников, хотя это явление свойственно в той или иной мере всем природным водам (стр. 53). Наиболее известные по радиоактивности источники приведены в табл. 60.

Газы. Присутствие газов во многих источниках является характерной особенностью их химического состава, особенно CO_2 , H_2S и в меньшей мере CH_4 , N_2 , He , O_2 . Помимо газов, находящихся в растворенном состоянии, в воде минеральных источников одновременно присутствуют газы, находящиеся в спонтанном состоянии, т. е. в виде мельчайших дисперсных взвесей (эмульсия, пузырьки) и в виде небольших струй, непрерывно или временами выделяющихся из воды. Спонтанные газы указывают на насыщенность воды данным газом. По происхождению это или газы, выделяющиеся из воды вследствие уменьшения их парциального давления при приближении к поверхности, и в этом случае они по генезису связаны с ионным составом, или газы, случайно присоединяющиеся к воде на пути ее следования в виде самостоятельных газовых струй.

Воды, содержащие CH_4 (и некоторые другие углеводороды), находящиеся почти исключительно в спонтанном состоянии, по химическому составу являются преимущественно сильно минерализованными. К ним в СССР принадлежат многочисленные источники, связанные с третичными породами северных и северо-восточных

склонов Кавказского хребта. Выделяют углеводороды и воды грязевых сопки и угольных месторождений. Воды, содержащие He, очень редки и интересны тем, что по генезису они связаны с продуктами радиоактивного распада.

Таблица 60

Радиоактивность некоторых источников, имеющих величины радиоактивности больше 10 эман
(по Е. С. Бурксеру)

Местонахождение	Название	Радиоактивность в эманах
Германия	Источник Обершлем	20 020
Чехословакия, Иоахим-сталь	Источник у Штепшенского водохранилища	18 491
Германия, Брамбах	Источник Беттин	6 500—7 540
Испания	Вальдеморильо	2 180
Австрия, Газштейн	Рейсзахерштолен	1 121
Германия, Крейцнах	Аренас	476
Германия, Баден-Баден	Буттквелле	459
Франция, Пломбьер	Источник капуцинов	344
Исландия	Различные источники	до 320
Германия, Наугейм	Карлсбрунен	104

Кислород присутствует в незначительных количествах только в водах, связанных непосредственно с поверхностью земли. То же самое можно сказать и про N_2 , хотя количество его несколько больше, а проникновение глубже.

Наибольшее значение имеют в минеральных водах CO_2 и сероводород. Содержание CO_2 , встречающегося в воде большинства минеральных источников, часто достигает значительных количеств. Это стоит в связи с большой растворимостью CO_2 в воде, а также распространенностью соединений углерода в земной коре. Так, например, в источнике св. Маделена (Уэльс) содержится 4030 мг/л свободного CO_2 , в воде Геильнау — 2880 мг/л. В воде кисловодского нарзана свободный CO_2 присутствует в количестве до 2500 мг/л, а в Дарасуне (Восточная Сибирь) недавно обнаружены источники с содержанием CO_2 до 3500 мг/л. При выходе на поверхность вода источников со столь большим содержанием CO_2 „кипит“ от бурно выделяющегося газа, значительное количество которого находится в спонтанном состоянии. Выделение CO_2 минеральными источниками часто бывает настолько значительным, что он улавливается с практическими целями для сжижения в баллоны. Так, например, пять наиболее богатых CO_2 источников Кавказа выделяют в течение года в общей сложности 2165 т свободного CO_2 . Свободный CO_2 используется для бальнеологических целей.

Другим важным газом в минеральных источниках является сероводород. Количество его, однако, в воде их значительно меньше, чем CO_2 , и содержание H_2S около 50 мг/л считается уже весьма значительным. Повидимому, это объясняется тем, что в большинстве случаев H_2S не глубинного (связанного с вулканизмом) происхождения, а связан с процессами восстановления SO_4^{2-} , а кроме того, H_2S обладает меньшей химической устойчивостью, чем CO_2 . Значительные количества H_2S встречаются в воде Талдинского источника (общее количество H_2S и его производных равно 340 мг/л), Мацесты (бур. скв. № 4 — 270 мг/л). Недавно в районе Краснокамска при бурении была найдена вода с содержанием до 900 мг H_2S /л. Следует отметить, что в анализах минеральных вод постоянно приводится не величина свободного H_2S , а сумма его производных и продуктов окисления (HS' , S'' , S_2O_3'' , HSO_3'), совместно определяемых иодометрическим способом.

Карбонатное и сульфидное равновесие. Большое значение, которое имеют в воде минеральных источников газы CO_2 и H_2S , заставляет подробно изучать сложную систему карбонатного и карбонатно-сульфидного равновесия. Для его изучения не всегда можно пользоваться обычными аналитическими приемами. Аналитические методы большей частью не позволяют, не нарушая равновесия, существующего в „живой“ минеральной воде, определять содержание отдельных компонентов системы. Поэтому для их количественного определения часто прибегают к физико-химическим расчетам. Для расчета в этом случае необходимо знать общее суммарное содержание компонентов равновесной системы, величину pH и содержание прочих ионов.

Расчет углекислотного равновесия в минеральных источниках ведется по приведенным уже выше формулам, устанавливающим зависимость отдельных компонентов системы от общего содержания двуокиси углерода и величины pH (стр. 41). При минерализации воды, превышающей примерно 200 мг/л, следует для расчета пользоваться не концентрациями, а величинами активности (стр. 26). Так, например, концентрация HCO_3' (в грамм-молях) будет определяться выражением

$$[\text{HCO}_3'] = \sum_{\text{CO}_2} \cdot \frac{K_1 \cdot a\text{H}'}{f_{\text{HCO}_3'} \cdot [a\text{H}^2 + K_1 \cdot a\text{H}'/f_{\text{HCO}_3'} + K_1 \cdot K_2/f_{\text{CO}_3''}]}$$

Величина $a\text{H}'$ является активностью водородных ионов, несколько отличающейся от концентрации водородных ионов (стр. 39). Коэффициент активности $f_{\text{HCO}_3'}$ вычисляется по ионной крепости раствора (стр. 27), при величине ионной концентрации не более 100 мг-экв. При больших величинах минерализации расчеты будут неточны, так как при расчете коэффициентов необходимо учитывать размеры ионов. Для вод, по соотношению ионов близких к морским водам, можно воспользоваться экспериментально определенными для морской воды величинами коэффициентов активности ионов HCO_3' и CO_3'' , в зависимости от содержания Cl' (стр. 170). При температуре воды, значительно отличающейся от 18° , следует брать величины констант первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты K_1 и K_2 соответственно температуре (табл. 61).

Таблица 61

Величины констант диссоциации угольной кислоты K_1 и K_2 при различных температурах

t°	0	4	8	12	16	20	24	28	30
$K_1 \cdot 10^{-7}$	1,82	2,07	2,34	2,61	2,93	3,20	3,44	3,69	3,81
$K_2 \cdot 10^{-11}$	3,50	3,59	3,70	3,81	3,95	4,07	4,22	4,38	4,45

Можно рассчитать содержание всех компонентов другим путем — определив вместо ΣCO_2 только щелочность (Alk), что технически проще, однако результат в этом случае будет менее точным, так как одновременно с HCO_3' титруются и некоторые другие анионы слабых кислот. Для расчета возьмем уравнения первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты и величину щелочности:

$$\frac{a\text{H}' \cdot f' [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1, \quad \frac{a\text{H}' \cdot f' \cdot [\text{CO}_3'']}{f' \cdot [\text{HCO}_3']} = K_2, \quad \text{Alk} = [\text{HCO}_3'] + 2 \cdot [\text{CO}_3'']$$

Решая эти уравнения относительно HCO_3' , имеем

$$[\text{HCO}_3'] = \frac{a\text{H}' \cdot \text{Alk}}{a\text{H}' + 2 K_2 \frac{f'}{f''}}$$

Величины CO_3' и H_2CO_3 легко вычисляются по вышеприведенным уравнениям.

Расчет сульфидного равновесия можно произвести при известном общем содержании H_2S аналогично карбонатному, используя константы диссоциации H_2S (стр. 45). Решая уравнения равновесия относительно концентрации каждого из компонентов, получим для сульфидного равновесия, аналогично карбонатному, выражения:

$$[\text{H}_2\text{S}] = \sum_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \frac{(a\text{H}')^2}{(a\text{H}')^2 + K_1 \cdot a\text{H}' / f_{\text{HCl}_3'} + K_1 \cdot K_2 / f_{\text{CO}_3''}},$$

$$[\text{HS}'] = \sum_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \frac{K_1 \cdot a\text{H}'}{f_{\text{HS}'} \cdot ((a\text{H}')^2 + K_1 \cdot a\text{H}' / f_{\text{HCO}_3'} + K_1 \cdot K_2 / f_{\text{CO}_3''})},$$

$$[\text{S}'] = \sum_{\text{H}_2\text{S}} \frac{K_1 \cdot K_2}{f_{\text{S}''} \cdot ((a\text{H}')^2 + K_1 \cdot a\text{H}' / f_{\text{HCO}_3'} + K_1 \cdot K_2 / f_{\text{CO}_3''})},$$

где K_1 и K_2 — константы диссоциации H_2S ; $\Sigma_{\text{H}_2\text{S}}$ — величина содержания всех производных; H_2S может быть определена иодометрически по Дюпаскье — Фрезениусу, за вычетом HSO_3' и $\text{S}_2\text{O}_3''$, определенных по Куртенакеру — Воллаку. Коэффициенты активности $f_{\text{HS}'}$ и $f_{\text{S}''}$ могут быть рассчитаны при общей минерализации до 2—3 г/л.

При величинах pH ниже 9 содержанием S'' , следовательно величиной K_2 в большинстве случаев можно пренебречь и пользоваться для расчета уравнением первой ступени диссоциации сероводорода, что значительно упростит приведенные уравнения.

Другой путь для расчета форм сульфидов представляет формула Ауэрбаха, предложенная им в 1904 г.:

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{1,73 \cdot S + C - 0,73 \cdot B \pm \sqrt{(1,73 \cdot S + C - 0,73 \cdot B)^2 - 2,92 \cdot S(S + C - B)}}{1,43},$$

где

$$S = [\text{HS}'] + [\text{H}_2\text{S}], \quad C = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3'] \quad \text{и} \quad B = [\text{HCO}_3'] + [\text{HS}'].$$

Эта формула получена сочетанием уравнений первой ступени диссоциации H_2CO_3 и H_2S (стр. 45), но принимая для H_2S $K_1 = 0,91 \cdot 10^{-7}$ и для H_2CO_3 $K_1 = 3,4 \cdot 10^{-7}$.

Однако эта формула, как показал С. А. Шукарев, дает значительные погрешности. Во-первых, константы для H_2CO_3 и H_2S меняются с температурой неодинаково, во-вторых, в ней не принимается в расчет вторая ступень диссоциации кислот, что может привести к значительным погрешностям при $\text{pH} > 8,5$, и, в-третьих, в эту формулу входят величины концентрации, а не активности.

П. Н. Палей, чтобы устранить эти недостатки, усовершенствовал формулу Ауэрбаха, изменив константы применительно к условиям Мацесты (температура около 30° и минерализация 10—11 г/л), в результате чего соотношение между основными компонентами равновесия изменилось:

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\text{HCO}_3'}{\text{HS}'} \cdot 0,23,$$

и окончательно формула принимает вид:

$$\text{H}_2\text{S} = \frac{1,77 \cdot S + C - 0,77 \pm \sqrt{(1,77 \cdot S + C - 0,77 \cdot B)^2 - 3,08 \cdot S(S + C - B)}}{1,54}.$$

В этом виде формула Ауэрбаха может быть применена для расчета сульфидно-карбонатного равновесия в водах по величине минерализации и соотношению ионов, близких к воде Мацесты.

Ионный состав. Ионный состав воды минеральных источников, так же как и других природных вод, может быть подразделен на главные ионы (Cl' , SO_4'' , HCO_3' , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{++} и Mg^{++}) и второстепенные ионы, находящиеся в подчиненных количествах. В отличие от прочих природных вод, содержание этих второстепенных ионов в воде источников повышено, и это обстоятельство часто является специфическим для данной воды. В табл. 62 приводятся анализы воды некоторых известных минеральных источников СССР.

По содержанию и соотношению между ионами минеральные воды встречаются самого различного состава; однако современное состояние их изученности позволяет сделать некоторые обобщения в отношении их размещения по территории. Тесная связь, существующая между химическим составом природной воды, с одной стороны, и составом пород и гидрогеологическими условиями, — с другой, определяют региональность изменения химического состава по территории. Хотя тот или иной район обычно характеризуется водой не строго одного определенного типа, а ассоциацией вод, все же для каждой такой ассоциации характерно преобладание вод одного состава над другим.

Первой работой, наметившей на основе большого материала по химическому составу минеральных вод основные черты региональной зональности размещения минеральных вод по обширной территории всего СССР, является составленная А. И. Дзэнс-Литовским и Н. И. Толстихиным „Схематическая карта природных минеральных вод СССР“, изображенная в общих чертах в уменьшенном виде с разрядкой многих деталей на рис. 56. Авторы ее, учитывая особенности ионного и газового состава, а также физические свойства воды, на основе геологических условий выделили три группы минеральных вод, имеющих региональное распространение по территории СССР:

1) группа гидрокарбонатно-кальциевых и магниевых (реже гидрокарбонатно-натриевых) холодных и теплых вод (номера вод по квадрату Толстихина 1—5, 11—15, 24, 25), газифицирующих CO_2 ;

2) группа натриевых вод переменного анионного состава (№№ 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 98, 99, 88, 89), термальных, обычно слабо минерализованных, газифицирующих азотом, который в известных случаях (мощные молодые осадочные толщи) замещается метаном;

3) группа соленых вод (№№ 98, 99, 100), сильно минерализованных, обычно холодных, практически безгазовых или газифицирующих азотом в поверхностных слоях или метаном в более глубоких.

Территория распространения этих групп (провинция) характеризуется определенными геологическими условиями. Соответственно трем выделенным группам вод по территории СССР намечаются три провинции. На рис. 57, где изображена схема классификации природных вод по С. А. Щукареву, отмечены группы вод, относящихся к тем или иным провинциям, а на рис. 58 — номера вод по Н. И. Толстину, входящие в указанные провинции.

В пределах каждой провинции по составу воды и геологическим условиям существуют еще более дробные деления на области, гидрохимические районы, зоны, поля или гидрохимические фации, из-за масштаба не приведенные на рис. 56.

Первая провинция распространена исключительно на южных окраинах СССР и на северо-востоке Азиатской ее части. В геологическом отношении она приурочена к альпийской складчатой зоне, с молодой тектоникой и проявлениями угасшего вулканизма, с которым связаны обильные выходы газовых струй. Сложена провинция самыми разнообразными по возрасту и составу породами. Источники имеют температуру, редко превышающую $20-40^\circ$, как правило, газифицируют CO_2 вулканического или в меньшей мере метаморфического происхождения. К этим водам принадлежат самые радиоактивные источники, а также наиболее известные минеральные источники: кисловодский нарзан ($\text{SO}_4'' - \text{HCO}_3' - \text{Mg}^{++} - \text{Ca}^{++}$), пятигорский нарзан ($\text{HCO}_3' - \text{Cl}' - \text{Ca}^{++} - \text{Na}^+$), Ессентуки ($\text{Cl}' - \text{HCO}_3' - \text{Na}^+$), Боржоми ($\text{HCO}_3' - \text{Na}^+$).

Вторая провинция охватывает как центральную, так и периферические части альпийской складчатой зоны, редко выходя за ее пределы. Она занимает проме-

Химический состав некоторых

Ионы	Пятигорск, Алек- сандровско-Ермо- линский ист., Ессентуки	Ессентуки, ист. № 4	Кисловодский нарсан	Железноводск, Смирновский ист.	Мацеста, ист. № 6	Сергиевский ист. № 1 (Самар. обл.)	Воржони, Екате- рининский ист.
Li	0,19	0,64	0,05	0,25	—	—	1,16
Na'	1 021	2 486	117,1	551,8	3 384	64,3	1 533
K'	60,3	9,9	13,3	33,8	130,6	3,2	35,7
Mg''	63,1	55,9	84,6	42,2	179,4	98,8	50,3
Ca''	445,0	149,3	362,2	275,5	533,9	609,3	121,2
Sr''	4,6	1,7	0,8	0,13	—	1,5	5,6
Ba''	0,002	2,36	0,03	0,014	—	следы	4,6
NH ₄ '	1,44	—	0,79	0,31	—	"	1,98
Mn''	0,18	0,24	0,065	0,078	—	"	0,05
Fe	0,26	6,63	1,28	4,93	—	0,93	2,94
F'	0,24	следы	0,016	0,035	—	—	0,14
Cl'	1 056	1 687	128,4	250,6	6 312	30,9	400,2
Br'	4,89	4,05	0,33	0,74	—	—	0,65
J'	0,226	1,0	0,011	0,017	—	—	0,35
SO ₄ ''	833	—	451,7	748,5	—	1 542	0,92
S ₂ O ₃ ''	—	—	—	—	—	1,12	—
HS'	0,021	—	—	—	—	3,3	—
HPO ₄ '	0,089	—	0,163	0,01	—	—	0,16
HASO ₄ '	0,022	—	—	0,027	—	—	0,05
HBO ₂ '	4,32	—	0,39	0,58	—	—	33,2
SiO ₂	55,9	12,7	10,1	33,1	10,7	—	22,2
CO ₂ общ	2 171	5 625	2 772	2 128	—	—	4 094
CO ₂ связ	582,2	1 597	387,3	447,6	—	—	1 668
CO ₂ своб	1 007	2 432	1 997	1 233	—	—	1 157
HCO ₃ '	1 614	4 427	1 074	1 241	—	504,5	4 072
H ₂ S _{общ}	10,8	—	—	—	222	—	—
H ₂ S _{своб}	10,2	—	—	—	—	—	3,3
Сухой остаток . . .	4 342	6 610	1 711	2 547	1 095	3 620	4 208
t°	46,2	11,7	12,75	40,1	24	7,9	28,5
Суточный дебит (л) . .	738 000	3 314	2 610 000	42 280	22 150	—	80 000
Дата	1 910	1 908	1 909	1 909	1 910	1 924	1 910
Аналитик							

Э. Карстенс

минеральных вод СССР

Пескупек, Александровский ист.	Серноводск (Терский район)	Ижевский источник	Липецкий ист., подземная галерея	Буровая скважина в Хилковского курорта	Буровая скважина в г. Солыцы	Белокурихинский ист.	Рахмановский ист. № 1	Абаканский Аршан	Полустровский ист., Ленинград	Абастумани, Богатырский ист.
—	0,57	—	—	—	—	—	0,08	0,2	—	—
—	1 110	575	31,0	—	1 762	78,1	25,3	42,6	1,2	1 389
—	13,1	186	14,9	—	164,9	—	1,4	—	4,0	2,6
0,3	37,0	210	24,5	32,3	261,4	0,2	3,0	10,8	2,8	1,4
11,1	—	70	107	525	825	4,9	4,0	41,9	7,8	360
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,02	—	—	—	—	—	—	—	0,16	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,4	—
—	следы	—	4,2	—	2,4	0,3	—	следы	21,1	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
517	1 142	—	1 051	22,1	4 280	13,3	8,7	22,6	29,8	147,5
—	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
131	135,5	—	1 815	998	1 000	66,6	9,6	19,7	12,1	146,8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,2
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6
—	—	—	—	—	—	—	1,2	—	0,4	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	47,5	12,8	12,8	60,2	—	37,6	58	65,8	3,9	—
568	870	—	165	—	—	—	—	—	—	—
350	313	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	244	—	—	—	—	—	—	15,9	—	—
—	—	—	—	54,6	8,8	27,5	66,2	231	51	30
117	—	—	—	25,6	—	0,21	—	—	—	—
—	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 138	2 914	5 198	0,536	1 990	8 316	229	168	452	—	—
51,2	68—72	—	—	6,7	—	—	40,6	37,2	—	48
97 000	830 200	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 926	1 911	1 908	1 913	1 927	1 928	—	1 932	1 931	—	—
П. Н. Алей		Садиков		Шитиков			Каменецкий	Красильщиков		Левченко

жуточное положение между провинциями I—III и связана как с кристаллическими и сильно измененными осадочными породами, так и с мало измененными осадочными породами. Формирование химического состава этих вод происходит на значительных глубинах (до 2—3 тысяч метров), и поэтому большинство вод относится к термальным. В составе газов преобладает азот совместно с благородными газами. В некоторых районах в воде источников появляется CH_4 и H_2S . Радиоактивность вод этой провинции различна.

Третья провинция характеризуется высоко минерализованными водами с преобладанием Cl' и SO_4'' и имеет на территории СССР наиболее широкое распространение. Она существенно отличается от двух предыдущих провинций тем, что здесь развиты мощные толщи соленосных и гипсоносных осадочных пород, сильно минерализующих воду. Воды этой провинции приурочены к большим и малым гидрогеологическим бассейнам открытого и замкнутого типа. Воды обладают низкими температурами, что указывает на небольшую глубину, с которой они поднимаются,

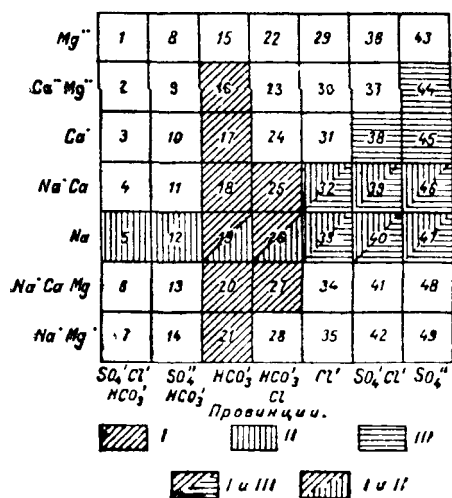


Рис. 57. Классы природных вод (по классификации С. А. Шукарева), наиболее характерные для выделенных провинций минеральных вод.

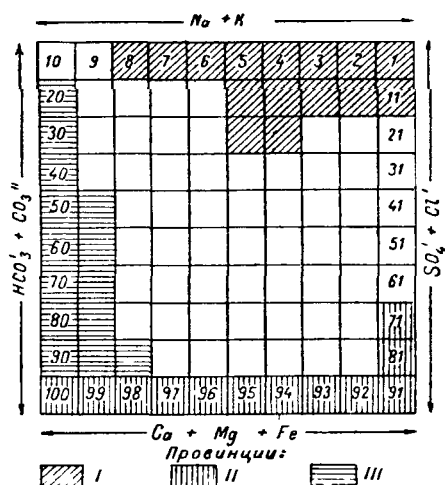


Рис. 58. Главнейшие номера природных вод (по схеме нумерации природных вод Н. И. Толстихина), типичные для выделенных провинций минеральных вод.

хотя в отдельных случаях буровые скважины дают горячую воду. Для многих минеральных источников характерна их связь с соленосными куполами. Газы источников состоят преимущественно из азота, CH_4 , иногда с примесью H_2S . Химический состав воды очень прост, и хотя доминируют ионы Cl' и Na' , встречаются воды с преобладанием SO_4'' — Cl' — Na' , SO_4'' — Ca'' , SO_4'' — Na' и изредка HCO_3' — Cl' — Na' и HCO_3' — SO_4' — Na' — Ca'' . Также довольно распространены HCO_3' — Ca'' и HCO_3' — Ca'' — Mg'' . Эти воды, в отличие от первой провинции, газифицируют N_2 или CH_4 и не насыщены CO_2 глубинного происхождения.

Воды специфического состава

Многие из встречающихся природных вод настолько специфичны по своему химическому составу, что их удобнее рассматривать отдельно от минеральных вод. Подобные воды, имеющие высокое содержание ионов, обычно встречающихся в природных водах в очень малых количествах, сравнительно редки и неустойчивы в условиях земной поверхности.

К таким водам надо прежде всего отнести кислые, т. е. содержащие в повышенном количестве H^+ ($\text{pH} < 4$). Они образуются в природных условиях преимущественно путем окисления серы и сульфидов до H_2SO_4 . По генезису они могут

быть как глубинного происхождения, так и связанными с осадочными породами самых поверхностных слоев. Глубинные воды связаны с вулканической деятельностью, в процессе которой выделяющиеся в составе вулканических выбросов H_2S и сера окисляются до SO_2 и SO_3 . Ф. В. Кларк приводит многочисленные примеры вод, связанных с вулканическими процессами и содержащих значительные количества кислот, как, например:

	мг/л: H_2SO_4	HCl
Вода из Йелоустоунского Национального парка	6,0	43,5
Источник в Калифорнии, гейзер $t=60^\circ$	2 710	—
Вода из вулканических туфов (Кув-крек, Ута)	305	—
Горячий источник Парамо де Руйс (Колумбия)	3 670	555
Сульфатара у Пациолли (Италия)	412	—
Вода из кратера вулкана Южен (Ява)	7 930	—

Кислые воды вблизи земной поверхности могут получаться при окислении кислородом серы или сульфидов (пирит, серный колчедан, цинковая обманка и др). Примером подобных вод могут служить воды Гаудакских серных месторождений

Таблица 63

Некоторые воды земной поверхности со специфическим химическим составом
(в мг/л) (по Ф. Кларку)¹

Ионы	Ист. Схо Клиенте, около Гаос (Нов. Мексика), 1893 г.	Большой железный ист. (Арканзас), 1902 г.	Ист. Каскад (восточные Пиреней), 1887 г.	Вода из подземной галлерей Вери (Сеа и Уаз, Франция), 1888 г.	Ист. Валлет у Кронсак (Аверон, Франция), 1890 г.	Св колодец Зем-Зем (Мекка), 1886 г.	Ист. у месторождения цинка, 1877 г.	Ист. Озиского района (Казахстан), 1936 г.	Подземные воды Гаудакского серного месторождения (Туркменская ССР), 1945 г.	Рудничные воды Тонона (США)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cl'	231,4	2,5	11,0	25	63,5	568	3,0	140	91	65
Br'	—	следы	—	—	—	—	—	—	—	—
F'	5,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₄ "	151,0	7,8	8,25	37,9	325	485	6 170	10 120	70 570	1 019
CO ₃ "	1 096	88,5	29,9	96,5	30	444	0	0	0	0
NO ₃ "	—	0,46	—	31	420	850	—	—	—	—
PO ₄ "	0,2	0,06	—	110	—	—	—	—	—	—
AsO ₄ "	следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B ₂ O ₇ '	4,2	2,6	—	—	—	—	—	—	—	—
Na'	995,7	4,7	64,0	17,3	41,1	437	49	62,9	1 010	135
K'	31,4	1,6	—	следы	3,9	230	следы	44,5	296	12
Li	3,4	следы	—	—	следы	—	—	6,34	—	—
NH ₄ '	—	0,06	2,5	—	—	—	—	—	—	—
Ca"	22,8	44,8	—	149	185	300	346	248	503	249
S	1,4	следы	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg"	9,5	5,1	следы	5,92	60,2	60,2	25,3	244,5	2 507	10
Mn"	—	0,34	—	—	7	—	2	8,6	—	75
Fe	—	—	—	—	7	—	476	54,1	—	7,0
Al"	—	0,2	—	—	—	—	142	212	1 035	3,0
Zn"	—	—	—	—	—	—	2 410	—	—	—
SiO ₂	60,2	45,4	95	19,6	30	48	108	542	—	15
Cu"	—	—	—	—	—	—	3,9	—	—	—
Σ _н	2 614	199	244	490	1 163	3 455	9 754	10 614	19 900	1 590

¹ Анализы приводятся по Ф. Кларку, кроме 8, 9 и 10.

содержащих, по Х. Мамедову, очень большие количества Al и Fe и имеющих поэтому резко кислую реакцию (табл. 63, анализ 9). Другим примером кислой воды, но возникающей при окислении колчедана, является, по В. С. Васильеву, источник Озинского района (у хут. Гремячий; табл. 63, анализ 8), химический состав которого генетически связан с залегающими у поверхности отложениями нижнего мела (глины) с вкраплениями колчедана. Кислые воды, образующиеся подобным образом, вообще характерны для рудных месторождений (табл. 63, анализы 7 и 10).

В водах, связанных с рудными месторождениями, характерно резкое повышение того или иного катиона, сильно отличающее состав этих вод от других. Так, анализы 7—10 (табл. 63) показывают на содержание громадных для природных вод количеств Fe^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} .

В других анализах (1—6) характеризуются воды, содержащие предельно большие количества некоторых анионов, обычно имеющие в химическом составе природных вод подчиненное значение. Так, в некоторых источниках наблюдается очень высокое содержание фтора — 5,2 мг/л (табл. 63, анализ 1), большое количество SiO_2 (45—95 мг/л; анализы 1—3) и PO_4^{3-} (110 мг/л; анализ 4). Еще более высокое содержание SiO_2 наблюдается в воде горячих источников, связанных с вулканической деятельностью. По Ф. В. Кларку, в гейзерах Йелоустонского парка содержание SiO_2 достигает 270—570 мг/л.

Весьма редкое высокое содержание NO_3^- наблюдается в источнике Валлет (Франция) — 420 мг/л (анализ 5), вытекающем из-под угольных пластов, где этот ион, повидимому, образуется при окислении азота, содержащегося в угле. Еще большее, неоднократно проверенное содержание NO_3^- — 850 мг/л констатировано в священном источнике Зем-Зем (Мекка), которое, по мнению исследователя Ван-Ромбурга, видимо объясняется загрязнением воды.

ГЛАВА VIII

ГИДРОХИМИЯ МОРЯ

Химический состав морской воды является весьма специфичным, и его общий облик сложился вследствие ряда особенностей морей как водных объектов. К ним, в первую очередь, относится большой размер водной массы, налагающий отпечаток на характер химического состава и основные черты его режима. О размерах океана и морей, составляющих в совокупности так называемый Мировой океан, можно судить по тому, что 71% поверхности земного шара покрыт его водами; максимальная глубина океана достигает 10,8 км, а объем всей водной массы составляет до $1304 \cdot 10^6 \text{ км}^3$, т. е. 99,7% всей гидросферы. Другая особенность морей, определяющая формирование состава их воды, заключается в том, что убыль воды из морей происходит только за счет лишенных солей испарений, что, при непрерывном поступлении громадных количеств солей со стоком с континента, создает накопление солей в океане. И, наконец, важным условием, характеризующим моря, является наличие водообмена между отдельными частями Мирового океана, осуществляемого сложной системой горизонтальных и вертикальных течений (дрейфовые, приливо-отливные, гравитационные), что создает хорошее перемешивание, в результате чего воды Мирового океана взаимодействуют со всем многообразием пород, лежащих материк.

Все это определяет основные особенности гидрохимии морей: 1) значительную минерализацию воды (около 35 г/кг), 2) сравнительную однородность и постоянство ее состава и 3) инертность ионного состава воды к изменениям во времени и пространстве.

Собирая воды всех рек земной поверхности, моря аккумулируют все те же элементы, которые содержатся в коре выветривания, и естественно, что состав морской воды имеет много общего с водами рек и озер, отличаясь от них более узким диапазоном величин минерализации, более богатым качественным составом

и своеобразным соотношением между ионами. Так же как и в озерах, в морской воде можно выделить группы ингредиентов ее химического состава: главные ионы (Cl' , SO_4'' , Br' , HCO_3' , CO_3'' , Na' , Mg'' , Ca'' , K'), прочие второстепенные ионы, в том числе обычно выделяемые биогенные элементы и газы (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S).

Главные ионы

Минерализация воды моря почти целиком определяется содержанием главных ионов, которые составляют наблюдающуюся величину солености морской воды (для открытого моря около 35 г/кг). В наибольших количествах присутствуют в морской воде Cl' и Na' , составляющие основную часть ионного состава (45,1 и 38,5⁰/₀ мг-экв) и характеризующие своим присутствием общий химический облик морской воды (табл. 64). В содержании прочих ионов наблюдается определенная последовательность: $\text{Cl}' > \text{SO}_4'' > \text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ и $\text{Na}' + \text{K}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$. Как видно, последовательность величины содержания ионов в морской воде противоположна той, которая наблюдается в речной воде.

Таблица 64

Главные ионы морской воды ($S = 35^0_{,00}$)

Ионы	г/кг	моли/кг
Na'	10,722	0,4662
K'	0,382	0,0098
Mg''	1,297	0,0533
Ca''	0,417	0,0104
Cl'	19,337	0,5453
Br'	0,066	0,0008
SO_4''	2,705	0,0282
HCO_3'	0,097	0,0016
CO_3''	0,006	0,00001

Для океана и открытых морей характерна не только определенная последовательность в преобладании главных ионов, но и постоянство в количественных соотношениях между большинством из них (Cl' , SO_4'' , Br' , Na' , Mg'' , K' и в значительной мере Ca''). Это характернейшее свойство морской воды было констатировано еще со времени первого детального изучения океана, совершенного во время плавания в 1873 — 76 гг. „Челенджера“, и с тех пор было неоднократно подтверждено анализами воды из различных морей и океанов (табл. 65). Причиной этого является хороший водообмен и громадная масса океанов, мало подверженная влиянию отдельных локальных условий. Наблюдающиеся в океане небольшие колебания величины общей минерализации воды мало влияют на соотношение ионов, и их содержание изменяется пропорционально, сохраняя соотношение неизменным.

Это важнейшее свойство морской воды — постоянство содержания главных ионов, установленное Форхаммером, позволяет, определив только один ион, рассчитать по его содержанию остальные. Так, в воде океана и открытых морей наблюдается следующее соотношение главных ионов: $\text{Cl}' : (\text{Na}' + \text{K}') = 1,744$; $\text{Cl}' : \text{SO}_4'' = 7,186$; $\text{Cl}' : \text{Mg}'' = 14,84$. Еще чаще, не вычисляя содержания каждого иона, для характеристики всего солевого состава пользуются величиной содержания только одного Cl' .

Вместе с тем, необходимо отметить условность наблюдающегося постоянства ионного состава, так как существующими аналитическими методами не удастся уловить ту незначительную разницу, которая имеется в относительном содержании одного и того же иона в разных частях океана. Величина же фактически существующих отклонений не выходит за пределы, допускаемые при обычном анализе.

Из главнейших ионов наименее постоянно содержание HCO_3' (и соответственно CO_3''), выносимого в больших количествах реками и легче всех переходящего в осадок. В открытом океане отношение $\text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ к сумме всех ионов (так называемый щелочной коэффициент — $\frac{Alk}{S_{\text{в}/100}}$) более или менее постоянен и для

Атлантического океана равен 662.¹ При опреснении морской воды реками относительная величина Alk возрастает, а следовательно, резко возрастает и щелочной коэффициент, который является, таким образом, хорошим показателем опреснения и генезиса водных масс. Так, например, в открытой части Северного моря при $S=35\text{‰}$ щелочной коэффициент был равен 678,8, а южнее, ближе к берегу, при увеличении опреснения ($S=31,35—32,47\text{‰}$) он увеличился до 760,3 — 714,2. В Баренцовом море, по Бруевичу, щелочной коэффициент близок к океаническому, колеблясь в пределах 659 — 667, но в районах, подверженных опресняющему действию Белого моря, он возрастает до 690 и даже до 696. Особенно резко возрастает щелочной коэффициент в приустьевых участках. Так, по П. П. Воронкову в открытой части Кандалакшского залива (Белое море) при $S=22,9\text{‰}$ щелочной коэффициент был равен 746, у входа в Сосновую губу он возрастал до 1310 ($S=19,92\text{‰}$), а еще дальше от открытого моря при увеличении опреснения ($S=1,75\text{‰}$) в Мал. Пирью-губе щелочной коэффициент возрастал до 1942.

Таблица 65

Содержание ионов (в ‰) в морской воде из различных морей и океанов
(по Х. В. Харвею)

Ионы	Среднее из 77 анализов „Челенджера“, 1876 г.	Среднее из 22 проб из Атлантического океана, 1898 г.	Среднее из 5 проб у берегов Северной Каролины, 1910 г.
Cl'	55,29	55,18	55,25
Br'	0,19	0,18	—
SO_4''	7,69	7,91	7,56
CO_3''	0,21	0,21	0,37
Na'	30,59	30,26	30,76
K'	1,11	1,11	1,14
Ca''	1,20	1,24	1,22
Mg''	3,72	3,90	3,70

Происхождение ионного состава морской воды

Соотношения, существующие между ионами в морской воде, указывают на сложность процесса формирования ее состава. Для морской воды характерным является соотношение $\text{Ca}'' + \text{Mg}'' > \text{SO}_4'' + \text{HCO}_3'$, или $\text{Cl}' > \text{Na}'$. Возникновение подобных соотношений не может быть объяснено смешением растворов солей, встречающихся в осадочных породах и коре выветривания, так как CaCl_2 и MgCl_2 встречаются в этих условиях в незначительных количествах. Не может возникнуть подобное соотношение, как уже было рассмотрено при соляных озерах, и при выпаривании речной воды до существующих в морской воде концентраций. Следовательно, морская вода является по генезису продуктом сложных процессов метаморфоза. Происхождение ее солевого состава до сих пор еще является предметом спора.

¹ Величины щелочного коэффициента для технического удобства обычно умножают на 10^4 , следовательно 662 обозначает 0,0662. Более удобной формой выражения щелочного коэффициента следует считать отношение Alk к наиболее точно определенному Cl , а не солености.

При значительном содержании ионов в морской воде (около 35‰) общее количество солей в Мировом океане представляет громадную цифру до $46 \cdot 10^{15} \text{ т}$. Накопление этого количества, очевидно, могло произойти только в течение очень продолжительного времени.

Рядом исследователей, начиная с Э. Галлея (XVIII век), было высказано предположение о том, что соленость океана целиком обязана накоплениям солей, выносимых реками. Это положение кажется естественным, если исходить из того, что в данный период истории океана основным источником, доставляющим ионы в океан, несомненно является материковый и главным образом речной сток. Количество солей, выносимых реками в океан, составляет около $2,34 \cdot 10^9 \text{ т}$ (по Ф. Кларку). Как ни велико это количество, но из данных табл. 66 видно, что для накопления существующего в океане количества Cl' потребовалось бы около 160 млн. лет. Если же учесть колоссальные запасы солей в осадочных породах на материке, то цифра эта будет значительно больше. Кроме того, очевидно, этот срок должен быть еще более удлинён, так как осадочные породы, составляющие значительную часть поверхностных пород в начальный период, отсутствовали, и характер материкового стока был иной.

Таблица 66

Содержание ионов в океане и ежегодный вынос их реками
(по Ф. Кларку)

Ионы	Содержание в океане (в 10^{12} т)	Вынос реками (в 10^6 т)
CO_3''	96	961
SO_4''	3 553	332
Cl'	25 538	155
Br'	86	—
NO_3'	—	25
Na'	14 130	258
K'	511	58
Ca''	553	558
Mg''	1 721	93
Сумма	46 348	2 340

Однако действием только одного материкового стока нельзя объяснить значительное преобладание эквивалентов Cl' над Na' в морской воде при ее испарении до существующей концентрации. Для объяснения этого явления еще с прошлого столетия Стерри Хентом, Зюссом, Беккером и другими было выдвинуто предположение о существовании значительной солености воды океана еще на первой стадии его формирования. Естественно предположить, что в ту эпоху, когда только началась конденсация паров воды на земной поверхности, атмосфера, наряду с парами, содержала большое количество HCl и окислов серы, образовавшихся из продуктов интенсивной в то время деятельности вулканов и расплавленной магмы, которая выделяет их даже в охлажденном состоянии (табл. 67).

Не прекращавшаяся в последующие геологические эпохи деятельность вулканов способствовала накоплению в морской воде Cl' , эквивалентно превышающего Na' . Вероятно, в это время вода океана имела кислую реакцию. Под воздействием пород свободные кислоты нейтрализовывались, а многовековая деятельность материкового стока постепенно преобразовывала ионный состав океана, приближая его к современному виду. Это предположение более естественно, чем допущение возможности первоначального существования океана с пресной водой.

Вероятность существования дополнительных источников накопления солей в океане подтверждается и сравнением существующих общих количеств отдельных элемен-

Состав вулканических и магматических газов (в %) (по Ф. Кларку)

Объект	HCl + SO ₂	Cl ₂	SO ₂	H ₂ S	CO ₂	O ₂	N ₂	S ₂
Фумарола Волкана ($t = 350^\circ$) . . .	73,8	—	—	—	23,4	0,52	2,28	—
То же	—	—	39,13	—	—	10,1	50,77	—
Кракатао	18,62	59,64	—	—	6,73	0,5	8,73	—
Везувий	0,78	—	—	—	11,03	—	—	—
Газы Килауэа (Гавай) ($t^\circ = 1200$) .	—	1,01	16,8	—	8,32	—	8,91	2,49

тов в морской воде с количеством этих элементов, получающихся при процессах выветривания горных пород. Действительно, расчеты показывают малую вероятность того, чтобы толща современных осадочных пород морского происхождения, покрывающих до 75% земной поверхности и занимающих по Ф. Кларку объем около 13,6 млн. км³, получились целиком при выветривании только горных пород, так как в этом случае их объем должен быть значительно меньше.

Расчеты В. М. Гольдшмидта показывают, что значительная часть элементов (Cl, S, B) не могла накопиться в морской воде в результате действия только одних процессов выветривания массивных пород и выноса затем материковым стоком, а часть их должна была находиться в воде первичного океана и частью внесена в последующее время в океан вулканами. Так, по В. М. Гольдшмидту, в 1 кг воды современного океана только 0,29 г Cl⁺ из имеющихся в настоящий момент 19,3 г, 0,3 г S из 0,88 г и 0,24 мг B из 6 мг обязано своим происхождением выветриванию горных пород (табл. 68).

Таблица 68

Роль процессов выветривания массивных пород в накоплении ионов в океане (на 1 кг морской воды) (по В. М. Гольдшмидту)

Элементы	Внесено	Содержится в морской воде
B	2,4 мг	6 мг
Cl	0,29 г	19,3 г
S	0,3 "	0,88 "
P	470 мг	0,06 мг
Na	16,8 г	10,7 г
K	15 "	0,37 "
Ca	21,6 "	0,42 "
Mg	12,6 "	1,3 "
Sr	250 мг	10 мг
Si	160 "	1 "

Некоторое представление о ионном составе океана в геологическом прошлом дает состав отложений морских солей. Примером полного высыхания участка древнего океана могут служить залежи так называемого Цехштейнового моря, некогда покрывавшего территорию Германии и в конце палеозоя (около 10 млн. лет назад) полностью высохшего. Хорошо сохранившиеся соли этого древнего моря, покрытые сверху защищающим их слоем глины, дают представление о соотношении ионов воды океана в ту эпоху. Сопоставление состава солей Цехштейнового моря с современным океаном (табл. 69) указывает на более высокие относительные

содержания в его воде Cl' , Na' , но меньшие содержания Mg'' и SO_4'' . Уменьшение содержания первых и увеличение вторых ионов в воде современного океана, очевидно, произошло под влиянием действия речного стока с материков, состав которого характеризуется обычно преобладанием SO_4'' над Cl' и Mg'' над Na' .

Таблица 69

Сравнительный состав солей Цехштейнового моря и современного океана
(в экв %) (по данным Я. В. Самойлова)

Объект	Na'	K'	Ca''	Mg	Cl'	SO_4''	CO_3''	Br'
Цехштейновое море	43,94	0,74	1,80	3,54	46,64	3,40	—	—
Океан	38,49	0,82	1,73	8,95	45,10	4,63	0,20	0,07

Таким образом, состав главнейших ионов морской воды, несмотря на кажущуюся однородность и постоянство, претерпевает непрерывные изменения, но результат их при громадной массе океана может быть обнаружен лишь на протяжении тысячелетий. Например, для того чтобы под влиянием существующего материкового стока содержание Cl' в Мировом океане изменилось на $0,02\%$, т. е. на предельную точность аналитического определения этого иона, необходимо около 3200 лет.

Соленость морской воды

Постоянство количественных соотношений между главнейшими ионами морской воды позволяет, зная содержание одного из ионов, легко рассчитать общее содержание всех ионов — так называемую соленость воды. Знание последней имеет большое значение для океанологии, так как по величине солености рассчитывается с точностью до $0,00001$ плотность воды, являющаяся основой для изучения всех явлений динамики моря.

Определение истинной солености, т. е. суммы всех содержащихся в воде ионов, сопряжено с значительными погрешностями и не дает хорошей воспроизводимости результатов. Поэтому за величину, характеризующую сумму всех ионов и, вообще, минеральных веществ в морской воде, принята соленость по Серенсену, определяемая как сумма солей, получаемая при выпаривании 1 кг воды и высушивании сухого остатка до 480° , причем все карбонаты должны быть переведены в окислы, галогены замещены эквивалентным количеством Cl' , а органические вещества полностью сожжены. Получающаяся величина солености не лишена некоторой условности, но зато прекрасно воспроизводима и отличается для океанической воды от истинной солености только на $0,25\%$.

В качестве основы для расчета солености выбрано содержание Cl' (точнее суммы всех галогенов), иона, содержащегося в наибольшем количестве и наиболее легко определяемого в морской воде. В результате тщательных и многочисленных определений содержания Cl' и величины солености проб воды из различных мест Мирового океана Кнудсен, Серенсен и Форхом было выведено для воды океана и открытых морей следующее соотношение между этими двумя величинами:

$$S^{\circ}/_{00} = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl}^{\circ}/_{00}.$$

Для быстрого пересчета $\text{Cl}^{\circ}/_{00}$ на $S^{\circ}/_{00}$ и на удельный вес служат специальные океанографические таблицы, изданные впервые Кнудсен в 1901 г. и принятые в настоящее время при всех международных океанологических исследованиях. Для воды открытого океана со средней соленостью $S = 35^{\circ}/_{00}$, содержание

$Cl' = 19,374\%$, а удельный вес, отнесенный к дистиллированной воде при $17^{\circ},5$, $\rho = 1,02813$.

Величина солёности в океане подвержена колебаниям под влиянием процессов, понижающих ее: притока материковых вод, таяния льдов, выпадения атмосферных осадков, выделения осадков солей, — или, наоборот, повышающих ее: испарения, растворения пород, образования льда.

Происходящие при этих процессах изменения в химическом составе морской воды касаются только общей концентрации, т. е. солёности, почти не меняя существующих соотношений между главнейшими ионами (кроме HCO_3'' и CO_3''). В результате воды Мирового океана, имея постоянство ионного состава, неоднородны по величине солёности, которая неодинакова не только в разных морях и отдельных их частях, но и на разных глубинах одного и того же места.

Величина солёности находится в зависимости от климатических условий и существующих течений и имеет определенные географические закономерности в своем

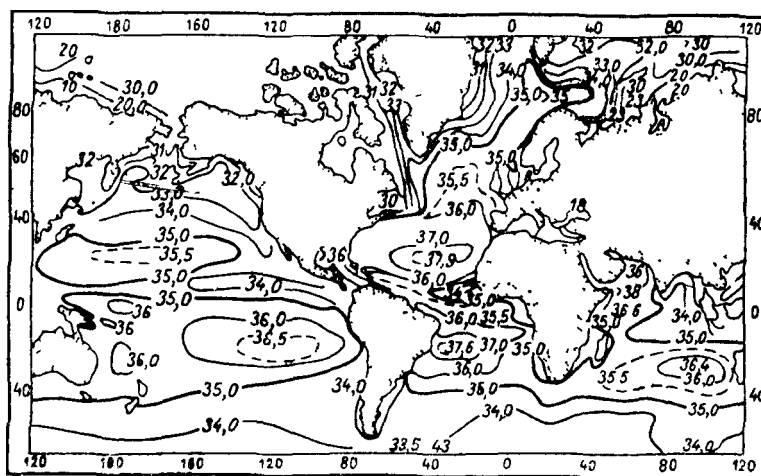


Рис. 59. Распределение солёности на поверхности Мирового океана от 80° с. ш. до 60° ю. ш. (по Шоту).

распределении, что можно видеть по изогалинам (линии с одинаковой солёностью), проведенным по поверхности Мирового океана (рис. 59).

Наибольшие солёности наблюдаются в тропических широтах ($35 - 37\%$), где испарение особенно сильно, причем в экваториальном поясе, несколько севернее экватора, солёность немного понижается (до 34%) как следствие значительного количества выпадающих здесь осадков и господства штилевой погоды. Значительных величин достигает солёность в северо-западной части Индийского океана ($>36\%$), причем особенно в Персидском заливе и Красном море ($>40\%$), обладающих исключительно сухим климатом при почти полном отсутствии материкового стока.

В высоких широтах северного и южного полушарий, где испарение незначительно, а таяние ледников дает много пресной воды, солёность на поверхности резко падает ($>34 - 30\%$). Особенно уменьшается солёность в северных широтах, где близость материков способствует изоляции от южных течений и, наряду с таянием льдов, поверхность опресняется мощным притоком великих сибирских рек.

Проникновение холодных течений в южные широты понижает солёность поверхности океана, как это видно на примере Лабрадорского течения у Нью-Фаундлендского побережья, а проникновение теплых течений в северные, наоборот, повышает солёность, что особенно хорошо заметно по действию Гольфштрима, вода которого, с солёностью до 35% , наблюдается у Шпицбергена до 70° с. ш.

Распределение солёности по глубинам значительно сложнее и разнообразнее. Оно зависит от плотности воды, которая определяется не только содержанием солей, но и температурой воды. При гомотермии нормально солёность должна возрастать с глубиной (катагалинность). Но при сильном прогреве поверхностных слоев увеличение плотности воды за счет увеличения солёности при испарении компенсируется уменьшением плотности за счет повышения температуры, и с глубиной наблюдается уменьшение солёности (анагалинность). Подобное положение при охлаждении легко нарушается, и слой воды с более высокой солёностью опускается на глубину до слоев воды с соответствующей плотностью. Примером подобного опускания поверхностного слоя с повышенной солёностью при понижении температуры могут служить наблюдения Н. М. Книповича на Каспийском море (табл. 70).

Таблица 70

Распределение t° и $S^{0/00}$ у западного берега Южного Каспия осенью и зимой 1914—1915 гг. (по Н. М. Книповичу)

Глубина, м	4/X 1914		20/XII 1914		15/I 1915	
	t°	$S^{0/00}$	t°	$S^{0/00}$	t°	$S^{0/00}$
0	23,50	13,07	13,40	12,90	11,41	12,45
10	23,30	13,07	—	—	11,40	12,57
20	23,30	13,07	13,60	12,99	10,98	12,64
50	12,38	12,85	10,39	—	11,96	12,92
75	—	—	8,24	13,02	—	—
100	8,60	12,83	7,36	13,02	8,34	12,95
200	6,37	12,83	6,46	—	—	—
300	5,99	12,83	—	—	6,08	12,99
400	—	—	—	—	5,93	13,05
500	—	—	—	—	5,86	13,12

Таблица 71

Распределение глубинных вод Атлантического океана
(по Вюсту)

Приблизительная глубина, м	Приблизительные пределы		Происхождение глубинных вод
	$S^{0/00}$	t°	
200—700	36,7 — 35,5	20—10	I. Субтропические подстилающие воды II. Субполярные промежуточные воды
около 1 000	34,9 — 34,0	10—4	а) субантарктические
около 1 000	34,9 — 34,5	10—4	б) субарктические
1 000—2 000	35,5 — 35,0	10—4	III. Североатлантические глубинные воды
2 000 — дно	35,0 — 34,85	4—2	IV. Придонные воды
1 000 — дно	34,8 — 34,65	<2	а) североатлантические
500 — дно	34,92—34,88	<2	б) антарктические в) арктические

Плотность воды, находясь в зависимости от двух факторов (и, кроме того, на больших глубинах от давления), может принять такие величины, что на разных глубинах будут чередоваться слои воды с различными температурами и соленостью, т. е. повышенная соленость может одновременно наблюдаться и в поверхностном слое, и на какой-либо глубине. При этом положение слоев будет вполне устойчивым, так как плотность воды, соответственно более высоким температурам, будет у поверхности ниже, чем в данном глубинном слое. Это явление постоянно наблюдается в океане благодаря горизонтальным глубинным течениям. Так, например, в Атлантическом океане благодаря испарению поверхностный, наиболее прогретый слой до 200 м имеет наивысшую соленость, в глубинных же зонах, формирующихся преимущественно из антарктических вод с низкими температурами и малыми соленостями и североатлантическими водами с высокими температурами и большими соленостями, соленость последовательно чередуется соответственно происхождению масс воды (табл. 71).

Меньшая соленость глубинных антарктических и арктических вод хорошо видна на рис. 60, изображающем вертикальное распределение изогалин по продольному профилю Атлантического океана. Характерно падение изогалин от Антарктического материка к тропикам, ясно рисующее опускание холодных антарктических вод, формирующих глубинные слои Атлантического океана с малой соленостью.

Распределение соленостей по глубинам, как видно, является ключом к изучению динамики морей, и этот вопрос подробно рассматривается в океанографических работах.

Процессы, совершающиеся в океане

В Мировом океане непрерывно протекают многочисленные и сложные процессы, видоизменяющие химический состав его воды. К ним относятся не только химические процессы (выпадение осадков при взаимодействии ионов, растворение пород и пр.) и физико-химические (адсорбция, десорбция, коагуляция), но и чисто физические (изменение t° , P , испарение, конденсация), а также биохимические (стр. 61.) и биологические процессы (усвоение ионов, поглощение и выделение газов организмами). Остановимся вкратце на метаморфизации основного ионного состава морей, не затрагивая прочих ингредиентов, рассматриваемых в дальнейшем отдельно.

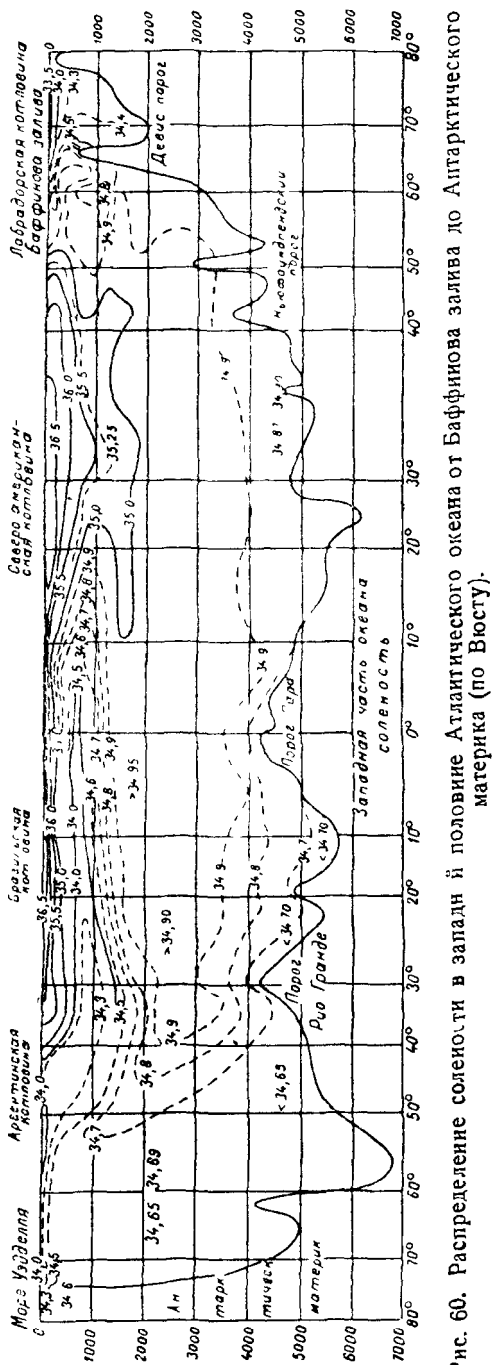


Рис. 60. Распределение солености в западной половине Атлантического океана от Баффина залива до Антарктического материка (по Вюсту).

Солевой баланс океана складывается в основном из следующих элементов расхода и прихода. Приход ионов при поступлении их: 1) с водами материкового стока (поверхностными и подземными), 2) с продуктами вулканических извержений, 3) при растворении осадков и пород, 4) с эоловыми взвесями с материка, 5) при минерализации органических веществ. Расход ионов: 1) при выделении ионов в осадок, 2) при отделении и испарении отдельных частей океана, 3) при биологических и биохимических процессах, 4) с уносимыми ветром брызгами воды.

Наиболее существенными элементами баланса на современной стадии развития океана являются из прихода в океан — поступление ионов с материковым стоком, а из расхода — выпадение солей в осадок, особенно усиливающееся при отшнуровывании отдельных частей океана.

Состав веществ, выносимых материковым стоком при поступлении в океан, подвергается значительным изменениям. Уже в приустьевых участках, при смешении речной воды с морской, более богатой электролитами, коагулируются механические взвеси и органические вещества, выносимые реками. Затем меняется содержание растворенных газов, растворимость которых в пресной воде выше, чем в морской, и биогенных элементов, находящихся в речной воде в значительных количествах. Более продолжительна в океане метаморфизация ионного состава материкового стока. Выше уже указывалось, что осаждение большинства солей из морской воды происходит только при значительном повышении ее концентрации путем испарения. При существующих соленостях из морской воды выделяется только CaCO_3 . Это видно из данных, приводимых в табл. 66, из которых следует, что основная часть ионов речного стока, поступающего в океан, представлена HCO_3' и Ca'' , между тем как содержание их в морской воде является наименьшим. Это обстоятельство объясняется изменением соотношений ионов, участвующих в карбонатном равновесии при поступлении речной воды в море. При сильно возросшей ионной концентрации коэффициент активности двухзарядного иона CO_3'' уменьшается несравненно быстрее, чем у HCO_3' (табл. 72), и, следовательно, концентрация CO_3'' относительно HCO_3' увеличивается соответственно уменьшению коэффициентов активности, т. е. часть HCO_3' переходит в CO_3'' . При наличии в морской воде значительного содержания Ca'' увеличение CO_3'' ограничивается произведением растворимости, и излишнее количество CO_3'' переходит в осадок в виде CaCO_3 .

Таблица 72

Коэффициенты активности ионов CO_3'' и HCO_3' в морской воде при различных соленостях (20°)

Cl'	2	4	6	8	10	11	14	16	18	20	22
HCO_3'	0,61	0,54	0,49	0,46	0,44	0,42	0,40	0,38	0,37	0,36	0,35
CO_3''	0,11	0,061	0,04	0,028	0,021	0,016	0,013	0,01	0,009	0,007	0,006

Выпадение осадка затрудняется легкостью образования пересыщенных растворов CaCO_3 . Но, с другой стороны, выделению CaCO_3 из раствора способствует деятельность живых организмов, извлекающих его для построения своего скелета. При богатстве органической жизни в море, особенно в южных широтах, роль этого фактора в выделении CaCO_3 настолько велика, что большая часть морских отложений карбоната кальция оказывается органогенного происхождения (кораллы, известняки, мел). Таким образом, насыщенность морской воды в отношении CaCO_3 зависит от содержания Ca'' , величины Alk , pH, общего содержания ионов (S_{00}^0) и t° (табл. 73).

Воды у поверхности океана, особенно в тропических широтах, пересыщены CaCO_3 , чего нельзя сказать про глубинные воды, которые могут иметь при низком pH

Растворимость CaCO_3 (в мг-экв) в морской воде с содержанием Cl' 19,50/00
в зависимости от pH и t° (по Ваттенбергу)

pH t°	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	7,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5
0	6,3	5,3	4,4	3,7	3,1	2,6	2,5	1,8	1,5	1,3	1,1	0,9	0,8
2	6,0	5,0	4,1	3,5	2,9	2,4	2,0	1,7	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8
4	5,6	4,7	3,9	3,3	2,7	2,3	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7
6	5,3	4,4	3,7	3,1	2,5	2,1	1,8	1,5	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7
8	5,0	4,1	3,4	2,9	2,4	2,0	1,7	1,4	1,2	1,0	0,8	0,7	0,6
10	4,6	3,9	3,2	2,7	2,2	1,8	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6
12	4,3	3,6	3,0	2,5	2,1	1,7	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6
14	4,0	3,3	2,8	2,3	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5
16	3,7	3,1	2,6	2,1	1,8	1,5	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5
18	3,4	2,9	2,4	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5
20	3,2	2,6	2,2	1,8	1,5	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4
22	2,9	2,4	2,0	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4
24	2,7	2,2	1,8	1,5	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4
26	2,5	2,0	1,7	1,4	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3
28	2,3	1,9	1,5	1,3	1,1	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3
30	2,1	1,7	1,4	1,2	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3

недонасыщение. Вода с океанической соленостью при всех температурах при pH выше 7,9 насыщена CaCO_3 . Характерно, что во впадинах океана на очень больших глубинах, где скопляется большое количество CO_2 , CaCO_3 в илах отсутствует.

Выпадение MgCO_3 в морской воде не происходит, так как произведение активности, которое по Ваттенбергу определяется величиной

$$f_{\text{Mg}} \cdot [\text{Mg}^{++}] \cdot f_{\text{HCO}_3'} \cdot [\text{CO}_3^{--}] = 0,1 \cdot 10^{-4},$$

или для морской воды с $S = 35\text{‰}$

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = 3 \cdot 10^{-4} (20^\circ),$$

не достигается для морской воды. Действительно, $0,053 \cdot 0,42 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-5}$, т. е. в 14 раз меньше произведения растворимости. Наблюдающееся же в морских осадках присутствие, наряду с CaCO_3 , некоторого количества MgCO_3 , видимо, объясняется обменными реакциями между Mg^{++} в растворе и Ca в осадке.

Вообще воздействие морских осадков на состав ионов морской воды весьма велико. Значительная часть ионов увлекается минеральными взвесями, приносимыми реками и оседающими на дно морей. Вступая далее в обменные реакции с ионами в растворе, осадки и илы моря обменивают поглощенные ими катионы. При значительной концентрации Na^+ в морской воде и преобладании в взвешях Ca и Mg морская вода в результате обогащается Ca^{++} и Mg^{++} , что также, видимо, является одной из причин наблюдающегося в море соотношения $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} > \text{Alk} + \text{SO}_4^{--}$.

Вторым важным фактором уменьшения количества солей в океане является выделение их при испарении морской воды в полуизолированных от океана заливах и лагунах. При засушливом климате эти заливы превращаются в мощные естественные испарители, в которые вливаются и испаряются с выделением солей громадные количества морской воды. Примером такого испарителя может служить залив Карабогаз-гол с соленостью до 180‰ , годовой вынос солей в который из Каспийского моря составляет, по С. В. Бруевичу, $2,6 \cdot 10^8$ т, т. е. соответствует выносу речных солей в Каспий в течение 3,7 лет. Такую же роль играет и другой залив Каспия — Кзыл-Агач, крымские приморские лиманы (Сиваш и др.) и множество других заливов и лагун. В доисторическое время от океана отделялись и пол-

ностью высыхали большие моря и заливы, оставившие после себя мощные залежи солей. Так образовались залежи Цехштейнового моря, толщи отложений Пермского моря в Приуралье и Поволжье, третичные отложения Средней Азии и Кавказа и пр.

Масштаб совершавшихся и совершающихся в океане процессов выделения ионов грандиозен, на что указывают залежи солей морского происхождения на континентах. Содержание солей в осадочных породах земной коры составляет около 5,8 весовых $\%$, что составляет до $32 \cdot 10^{15}$ т, т. е. немного меньше общего количества солей, содержащихся в Мировом океане. Таким образом, между океаном и сушей непрерывно протекает круговорот легко растворимых солей с некоторым перевесом в их содержании у океана, причем в результате этого круговорота произошла дифференциация солей по их растворимости с преобладанием карбонатов на суше и сульфатов и хлоридов в океане.

Ионы, содержащиеся в малых количествах

В то время как содержание главнейших ионов в морской воде более или менее установлено и режим их изучен, о содержании прочих ионов, за небольшим исключением, имеется очень мало сведений. Эти ингредиенты, присутствующие в морской воде в ничтожных количествах, вместе с тем важны в биологическом и геохимическом отношениях. Малая изученность большинства из них объясняется главным образом трудностью их точного определения при столь ультрамалых концентрациях. Эта же причина не позволяет для многих из них установить постоянство их состава по отношению к главнейшим ионам.

Соединение азота. Из всех ингредиентов, присутствующих в морской воде в малых количествах, наиболее изученными являются соединения азота, имеющие исключительно важное значение для жизни в море. Тесная связь с биологическими процессами в сильнейшей степени определяет содержание и режим этих веществ в море.

В зависимости от развития фитопланктона содержание NO_3' колеблется в очень широких пределах от 0 до нескольких сотен мг N/м^3 (табл. 74).

Т а б л и ц а 74

Содержание нитратного азота в воде океанов
(мг N/м^3) (по данным Датской экспедиции 1928—1930 гг.)

Глубина, м	Атлантический	Индийский	Тихий
0	3	47	5
400	260	367	384
800	333	467	500

Глубина поверхностного слоя с максимальным содержанием NO_3' , различная для разных морей (табл. 75), зависит не столько от проникновения фотосинтеза, сколько от перемешивания водных пластов конвекционными токами и волнением.

Наоборот, на глубинах, в отличие от вышележащей зоны потребления, происходит обратный процесс регенерации NO_3' из опускающихся сюда мертвых организмов, и содержание NO_3' поэтому резко возрастает.

Сезонные изменения содержания NO_3' протекают в соответствии с интенсивностью развития фитопланктона, причем они затрагивают лишь слой, непосредственно находящийся под влиянием гидрометеорологических факторов: от поверхности до 50—200 м. Летом наблюдается минимальное содержание NO_3' вплоть до полного его исчезновения (рис. 61а), а зимой с уменьшением фотосинтеза и проникновения

волнения до богатых NO_3' глубинных слоев содержание NO_3' возрастает, более или менее выравниваясь по глубинам (см. табл. 75, море Уэдля). Колебания NO_3' в глубинных слоях происходят только под влиянием протекающих там процессов нитрификации и денитрификации, а также в результате перемещения водных масс в горизонтальном направлении. Таким образом, основным источником пополнения NO_3' в морях является процесс нитрификации, минерализующий остатки органического вещества, протекающий не только в самых глубинных слоях, но, повидимому, и на промежуточных глубинах. Некоторое значение имеет, кроме того, поступление NO_3' с реками и из атмосферных осадков (стр. 81).

Возвращение NO_3' в поверхностную зону происходит весьма медленно и зависит не столько от скорости процесса нитрификации, сколько от гидродинамических условий, причем, очевидно, NO_3' , регенерирующийся в самых придонных слоях, надолго выключается из круговорота азота в водоеме. При полном исчерпании NO_3' это замедление возвращения NO_3' часто задерживает развитие растительности в фотосинтетической зоне. Поэтому вынос питательных солей на поверхность глубинными течениями способствует развитию в этих районах органической жизни, так же как и вынос их материковым стоком развитию жизни в прибрежных зонах.

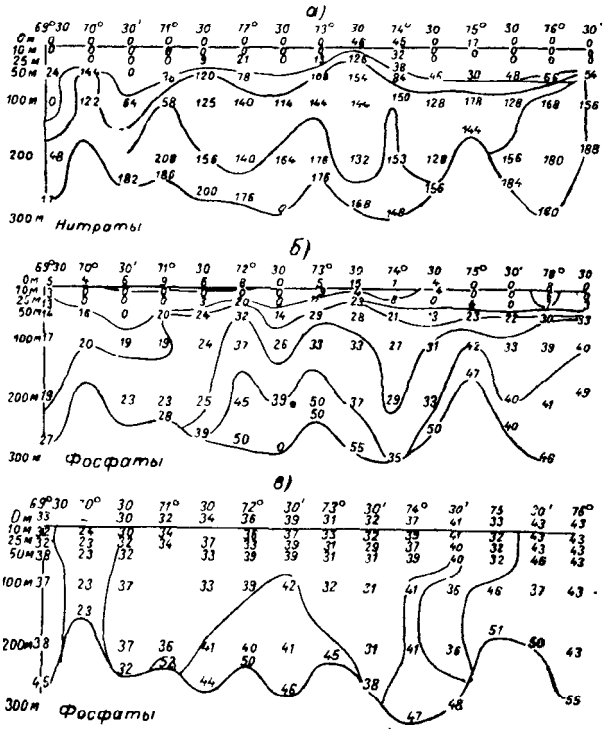


Рис. 61.

а — содержание нитратов (мг N/м^3) в Баренцовом море по разрезу, проведенному по Кольскому меридиану 8—16/VIII 1930 г.; б — содержание фосфатов ($\text{мг P}_2\text{O}_5/\text{м}^3$) в Баренцовом море по разрезу, проведенному по Кольскому меридиану 8—16/VIII 1930 г.; в — содержание фосфатов ($\text{мг P}_2\text{O}_5/\text{м}^3$) по разрезу, проведенному по Кольскому меридиану 2—6/I 1931 г. (по Е. Крепс и Н. Вержбинской).

Таблица 75
Содержание NO_3' на различных глубинах (мг N/м^3)

Глубина, м	Атлантический океан в 200 км от Португалии, 12/X 1925 (по Харвею)	Южная часть Атлантического океана (море Уэдля), 29/II 1930 (по Рууду)	Японское море, залив Петра Великого, 25/X 1934 (по П. П. Воронкову)
0	11—15	340—634	0
20	6	420—600	0
50	6	—	45
100	55	520—644	100
200	100	580—675	—
500	200	595—680	190
1 000	262—274	—	200
2 000	265	—	200
3 000	265	—	—

Содержание NH_4^+ в морской воде значительно меньше, чем NO_3^- , и обычно не превышает 30 мг N/м^3 . В его распределении не замечается закономерностей, связанных с потреблением NH_4^+ фитопланктоном. Рядом исследователей указывается на повышенное содержание NH_4^+ в верхних слоях моря и понижение его ко дну, что, видимо, связано с усилением с глубиной процессов нитрификации.

Ион NO_2^- содержится в морской воде в весьма ограниченных количествах, в пределах нескольких миллиграммов на 1 м^3 , часто уменьшаясь до аналитического нуля и редко повышаясь больше 10 мг N/м^3 . Так как NO_2^- по генезису является промежуточным продуктом между NH_4^+ и NO_3^- , то вертикальное распределение его имеет характер распределения того и другого из этих ионов. Максимальное содержание NO_2^- поэтому наблюдается в промежуточных слоях, ниже термоклина (около $50\text{—}100 \text{ м}$). При нарушении термической стратификации достигается лучшая равномерность в содержании NO_2^- . В зимний период содержание NO_2^- падает до ничтожных величин.

Соединения фосфора. Присутствие фосфора в морской воде, так же как и NO_3^- , имеет громадное значение для развития органической жизни в море, поэтому его режим тесно связан с развитием биологических процессов. Содержание наиболее изученных фосфатов в морской воде колеблется на разных глубинах в широких пределах от 0 до 100 мг P/м^3 . Распределение фосфатов по глубинам тождественно с NO_3^- , и летом поверхностные слои до $25\text{—}50 \text{ м}$ почти лишены фосфатов (рис. 61; табл. 76). Осенью и зимой, благодаря фотосинтезу и поступлению фосфатов с глубин, регенерация которых протекает гораздо быстрее, чем нитратов, поверхностные слои быстро обогащаются фосфатами (рис. 61а). Зависимость содержания фосфатов от интенсивности фотосинтеза создает в их изменениях суточный ход, что указывает на значительное потребление их в течение дня (табл. 76).

Таблица 76

Колебания фосфатов в течение суток в слое $0\text{—}50 \text{ м}$ в заливе Петра Великого
(по П. П. Воронкову) (18/VII 1933 г.)

Глубина, м	Часы	P, мг/м ³	Глубина, м	Часы	P, мг/м ³
0	12 00	18,1	0	23 20	18,1
5	12 00	18,1	5	23 20	15,7
10	12 00	18,1	10	23 20	15,7
25	12 00	14,1	25	23 20	13,1
50	12 00	24,2	50	23 20	15,7
Среднее		18,0	Среднее		14,8

Содержание других форм фосфора в морской воде пока изучено мало. Судя по данным Калэ, содержание органического P, так же как и неорганического, в Атлантическом океане увеличивается с глубиной (табл. 77). Сезонные изменения различных форм P в зависимости от количества фитопланктона и общей биомассы изучены П. П. Воронковым, Г. В. Кречманом и А. А. Мусиной в Кандалакшском заливе Белого моря (рис. 62). Согласно этим исследованиям, содержание общего P увеличивается с глубиной, причем среднее содержание его во всей толще воды остается более или менее постоянным в течение всего года. Содержание органического P весной и летом наибольшее в поверхностных слоях, а зимой в глубинных.

Мышьяк. Содержание мышьяка колеблется в пределах $10\text{—}20 \text{ мг/м}^3$. Повидимому, мышьяк по аналогии с P усваивается водорослями, так как морские организмы содержат от 10 до 100 мг As на 1 кг сухого веса.

Бор. Содержание бора в морской воде еще с конца XIX века было определено около 20 мг/л (H_3BO_3), однако режим его до последнего времени мало изучен. Только в последнее время, в связи с его геохимической историей в море, освещенной работами Гольдшмидта (стр. 165), и значении бора при расчетах углекислотного равновесия, при котором он до сих пор ошибочно включался как составная часть карбонатной щелочности, химики занялись его изучением. Сейчас установлено, что содержание бора пропорционально общему количеству солей в морской воде и между ним и Cl' существует следующее отношение:

$$B\%_{00} = 0,00024 \cdot Cl' \%_{00}.$$

Основная форма, в которой существует бор в морской воде, является H_3BO_3 и затем H_2BO_3' . Для океанической воды при $Cl' = 19\%_{00}$, $t^\circ = 10^\circ$, $pH_B = 8,20$ и $Alk = 2,34$ мг-экв, общее содержание соединений бора составляет 0,43 мг-моля, а $H_2BO_3' = 0,096$ мг-моля.

Кремнекислота. Содержание Si в морской воде, в связи с потреблением его диатомовыми водорослями, ко-

Таблица 77

Содержание фосфатов в воде Атлантического океана (по Харвею)

Глубина, м	мг P_2O_5 на 1 м ³
0	0
50	0
75	5
100	8
150	10
200	22
300	44
500	50
1 000	74
2 000	78
3 000	88

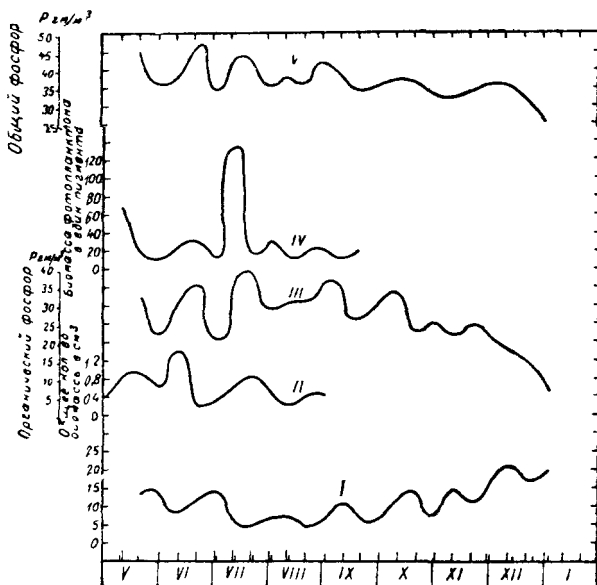


Рис. 62. Распределение неорганического фосфора (I), общего количества биомассы (II), органического фосфора (III), количества фитопланктона (IV) и общего фосфора (V) в слое 5–15 м в районе Вольострова (Кандалакшский залив Белого моря) (по А. А. Муснион, П. П. Воронкову и Г. В. Кречман).

леблется в широких пределах от 200 до 1200 мг Si/м³. Вместе с тем содержание Si не падает до того предела, когда он лимитирует развитие органической жизни. Сезонные колебания ограничиваются только верхними слоями воды в несколько сот метров, а в более глубоких слоях содержание Si меняется мало (800–1200 мг Si/м³), преимущественно в зависимости от происхождения водных масс. В ряде случаев на глубинах наблюдаются еще большие количества, например в Японском море до 4000 мг Si/м.

Регенерация Si после отмирания фитопланктона протекает весьма легко, что, повидимому, связано с высокой степенью измельчения получающихся осадков и слабо щелочной реакцией морской воды.

Галогены. Содержание Br', J' и F' в морской воде более или менее пропорционально общему содержанию солей. При содержании Cl' в 19%₀₀ количество галогенов в мг на 1 кг воды составляет: Br' 65, J' 0,05 и F' 1,4. Из галогенов особенно большое биологическое значение имеет J, и многие водоросли

содержат его в сильно повышенных по сравнению с морской водой количествах (*Laminaria* до $0,5^{10}_{10}$ J, что соответствует 100 000-кратному обогащению).

Ионы щелочных металлов. Из элементов этой группы, кроме Na⁺ и K⁺, в морской воде содержатся еще рубидий, цезий и литий. Рубидий содержится в концентрации около 20 мг/м³. Содержание цезия, судя по его соотношению с рубидием в карналите, должно быть в морской воде до 2 мг/м³. Количество лития, повидимому, доходит до 70 мг/м³. Интересно отметить, что в седиментационных морских осадках содержание этих металлов повышено, что, видимо, объясняется поглощением их глинистыми отложениями.

Ионы щелочноземельных металлов. Несмотря на значительное содержание стронция (до 13,5 мг/л), он был обнаружен в морской воде Дегре и Менье только в 1926 г. Атомные соотношения Sr:Ca в морской воде больше, чем в магматических и осадочных породах, что, видимо, объясняется накоплением Sr в морской воде в силу лучшей растворимости SrCO₃, чем CaCO₃, и вода в море, повидимому, не является насыщенной SrCO₃. О содержании Ba⁺⁺ в морской воде точных сведений нет. Оно весьма ограничено присутствием в морской воде значительных количеств SO₄⁼⁼, поэтому часто в литературе приводятся данные о его количестве, выведенные на основании растворимости BaSO₄, не учитывающие при этом влияния посторонних ионов. Можно допустить, что Ba⁺⁺ находится в морской воде в количестве до нескольких сотен мг/м³.

Ионы тяжелых металлов. Общее содержание Fe в морской воде колеблется в широких пределах — от 20 до 200 мг Fe/м³, причем оно относится главным образом к Fe, связанному с органическим веществом. Предполагается, что в истинном растворе в виде недиссоциированного фтористого железа находится только около 2 мг Fe/м³. Железо потребляется водными организмами, и в период развития фитопланктона количество его значительно падает. Регенерация железа происходит весьма быстро.

Никель найден в морской воде Гоерманом в 1936 г. в количестве 0,1 мг/м³. Характерно, что в морских организмах количество Ni доходит до 15 мг/кг влажного вещества. Кобальт в морской воде не обнаружен, но в морских организмах он находится примерно в тех же количествах, что и никель.

Марганец в морской воде пока количественно не определен, но присутствие его обнаружено в золе многих водорослей. Биологически он является весьма важным элементом.

Содержание меди в морской воде составляет величины около 2—10 мг/м³. Она присутствует во многих морских организмах, причем у некоторых живых существ медь заменяет в крови железо, и в этом случае количество ее в организмах доходит до 100 мг/кг сырого веса. Содержание цинка в морской воде еще точно не установлено, но, судя по данным Аткинса, оно, вероятно, около 5 мг/м³.

Бананий содержится в морской воде в пределах 0,2—0,3 мг/м³, причем из-за потребления его организмами количество его зимой больше, чем весной. То же самое наблюдается и в отношении молибдена, содержание которого меняется от 0,3 весной до 0,7 мг/м³ зимой.

Благородные металлы. Выше уже указывалось на содержание золота в морской воде в пределах тысячных и сотых долей мг/м³ (стр. 53). При исследовании Атлантического океана экспедицией на „Метеоре“, на основании 1300 проб Габер установил неодинаковое содержание золота в разных пробах, взятых в одном и том же месте. Из этого он вывел заключение, что Au находится не в ионном состоянии. Наибольшее содержание Au наблюдается в поверхностных слоях и имеет такое же вертикальное распределение, как и у планктона. Поэтому вероятно, что Au связано с органическим веществом. Серебро определено Габером в несколько большем количестве — 0,3 мг Ag/м.

Радиоактивные металлы. Старые исследования, при которых не изучались отдельно радиоактивные элементы, как показали новые данные Венского радиового института, давали преувеличенные величины. Определение урана, произведенное по специальной методике (методом флюоресценции), показало, что его концентрация

в морской воде составляет $2,0-2,2 \text{ мг/м}^3$. Радий присутствует в количестве порядка 10^{-7} мг/м^3 . Это количество значительно ниже той величины, которая соответствует равновесной с присутствующим ураном. Вероятно, вместе с CaCO_3 организмы частично извлекают и RaCO_3 . О количестве тория в морской воде сведений нет, известно только, что в морских осадках соотношение $\text{Th} : \text{U} = 2,8$.

Растворенные газы

Кислород. Источником O_2 в морской воде является прежде всего атмосферный кислород, затем фотосинтетическая деятельность организмов, а факторами, регулирующими его количественное содержание, — t° , $S^\circ_{/00}$ и давление. Распределение O_2 в морях в сильнейшей мере зависит от динамики водных масс: горизонтальных и вертикальных течений и волнения. Совершенно ясно, что, при громадных глубинах океана и нахождении источников O_2 только в поверхностных слоях, в глубинных слоях было бы легко исчерпать имеющийся O_2 на окислительные процессы, если бы не было поступления его с поверхности.

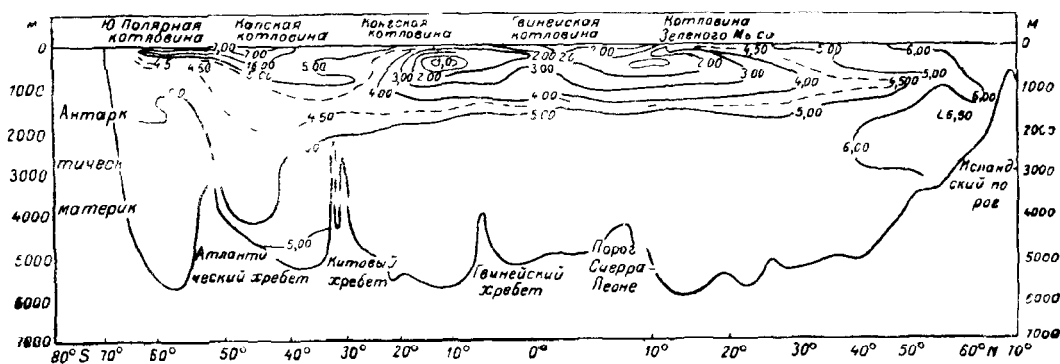


Рис. 63. Распределение кислорода в восточной половине Атлантического океана от 80° с. ш. до 65° ю. ш. вдоль его восточных берегов (по Ваттенбергу).

Общее схематическое распределение O_2 по глубинам хорошо видно на примере наиболее изученного Атлантического океана. Как видно из рисунка, изображающего содержание O_2 по разрезу восточной части Атлантического океана, основная масса глубинных вод ниже 1500 м сравнительно хорошо аэрирована и содержит O_2 более 5 мл/л , что соответствует примерно $70-90\%$ насыщения. Обогащенность кислородом глубинных слоев Атлантического океана обязана своим происхождением проникновению опускающихся холодных антарктических и арктических вод, содержащих значительные количества O_2 . Это хорошо видно и по наклону изооксиген (рис. 63) от районов высоких широт к тропикам. Относительно высокому содержанию O_2 на этих глубинах способствуют и низкие температуры воды, замедляющие окислительные процессы.

Выше ($1400-200 \text{ м}$) расположен второй слой, бедный содержанием O_2 , количество которого колеблется от 4 до 1 мл/л и даже ниже. Низкое содержание O_2 в этом слое является следствием усиленного потребления O_2 на окисление многочисленных здесь органических остатков отмирающих организмов, при сравнительно высокой температуре воды.

Наконец, третья поверхностная, хорошо аэрируемая и богатая фитопланктоном зона наиболее богата кислородом. Толщина этой зоны определяется глубиной воздействия гидрометеорологических условий при сезонных колебаниях, т. е. около $200-300 \text{ м}$. Вместе с тем, и эта зона стратифицирована в отношении распределения O_2 , и содержание последнего определяется здесь распределением температур воды в течение года. При наличии термоклина хорошо аэрирован только самый поверхностный слой выше температурного скачка — эпиталасс. Глубже, начиная

с нижней границы эпипаласса, содержание O_2 понижается. Эта последовательность часто нарушается характером распределения фотосинтезирующего фитопланктона, максимальное количество которого не связано с самой поверхностью, а обычно находится на некоторой глубине. Местонахождение слоя интенсивного фотосинтеза в отдельных водах различно в разные сезоны года и в основном зависит от силы освещения и количества питательных солей. При глубинах до 50 м в высоких и средних широтах глубина его доходит до 50—100 м в экваториальных водах.

Относительное содержание O_2 в пределах термоклина часто возрастает под влиянием явления гистерезиса, наступающего при повышении температуры насыщенных O_2 слоев. Пересыщение O_2 под влиянием той и другой причины постоянно наблюдается в морях, причем часто в значительных размерах. Так, Кнудсен наблюдал в поверхностных слоях Атлантического океана содержание O_2 в 115 $^{0}/_{0}$, а Н. М. Книпович в Баренцовом море до 120 $^{0}/_{0}$. При нарушении термической стратификации под влиянием зимнего охлаждения в высоких и средних широтах и сильного ветрового воздействия и опускания осолоненных поверхностных слоев в экваториальных, содержание O_2 выравнивается во всей поверхностной зоне.

Приведенная схематическая картина распределения O_2 в Атлантическом океане в общих чертах наблюдается и в других океанах. В тропических широтах западной части Тихого океана на глубинах 400—500 м замечено понижение O_2 до 0,03 мл/л, т. е. 0,5 $^{0}/_{0}$ насыщения. В Тихом океане в области экваториального противотечения на глубинах 70—500 м содержание O_2 падает до 0,1 и 0,5 мл/л, так же как и в Индийском (против Бомбея), где на глубинах до 1000 м количество O_2 понижается до 0,1 мл/л. В глубинных же зонах обычно наблюдается хорошая аэрация вследствие субполярного происхождения глубинных течений.

Азот. Содержание азота, соответственно большему его парциальному давлению в атмосфере, выше, чем O_2 , и при 0° и $S=35^{0}/_{00}$ оно доходит до 14,4 мл/л. Распределение N_2 по глубинам, вследствие его химической инертности, в основном зависит только от физических условий, определяющих растворимость. Поэтому изучение его содержания в сопоставлении с количеством имеющегося кислорода представляет интерес как показатель отклонения O_2 от того содержания, при котором эти газы были абсорбированы из атмосферы. На содержание N_2 в некоторых случаях влияют биологические процессы: понижение под действием фиксирующих азот бактерий и повышение при процессах денитрификации.

Двуокись углерода. CO_2 присутствует в морской воде в очень малых концентрациях в пределах десятых долей мл/л. Вместе с тем, несмотря на столь малое содержание, общее количество соединений угольной кислоты в Мировом океане очень велико и значительно превосходит количество ее в атмосфере. Роль CO_2 в море имеет большое значение. Наличие ее определяет существование в море органической жизни, для которой CO_2 является источником углерода при построении первичного вещества. Затем, в процессе круговорота углерода в пределах атмосфера — литосфера — гидросфера, CO_2 в океане является одним из звеньев перехода углерода из атмосферы в состав минератов, и, наконец, CO_2 в море способствует поддержанию стабильного содержания CO_2 в атмосфере.

Малое содержание CO_2 в морской воде является результатом установившегося равновесия между CO_2 в морской воде и CO_2 в атмосфере, поэтому воды у поверхности имеют парциальное давление CO_2 (pCO_2), близкое к pCO_2 в атмосфере. Так, по многочисленным наблюдениям Ваттенберга pCO_2 в Атлантическом океане у поверхности очень близко к атмосферному ($3,3 \cdot 10^{-4}$ атм), по С. В. Бруевичу в Баренцовом море pCO_2 наблюдалось в пределах $2,3—2,8 \cdot 10^{-4}$ атм и по наблюдениям П. П. Воронкова в заливе Петра Великого — $2,3—3,7 \cdot 10^{-4}$ атм. С глубиной содержание CO_2 несколько увеличивается, особенно в тех зонах, где затруднен водообмен и где накапливаются остатки различных органических веществ. Так, в Атлантическом океане у берегов Африки Ваттенберг определил на глубине около 400 м pCO_2 , равное $12 \cdot 10^{-4}$ атм ($pH=7,65$). Такое же увеличение CO_2 можно ожидать в полузакрытых морях, особенно при недостаточной вентиляции глубин и наличии впадин, отгороженных подводными барьерами.

Важным источником CO_2 для морей является материковый сток, доставляющий в море HCO_3' , который при переходе в CO_3'' выделяет CO_2 . В противоположность этим процессам, пополняющим океан CO_2 , потребление ее происходит при фотосинтетической деятельности организмов в поверхностной зоне до 100 м. Таким образом, в зависимости от соотношения в морской воде процессов потребления CO_2 или выделения его, отражающихся на величине pH и Alk , а также в зависимости от t° и $S^\circ_{/00}$ вода поглощает из атмосферы CO_2 или, что бывает реже, выделяет его. Очевидно, что первое имеет место преимущественно летом, а второе — зимой.

Аналитическое определение свободного CO_2 представляет большие технические трудности, поэтому для его определения прибегают к расчету на основе существующего в морской воде карбонатного равновесия по известным величинам Alk , pH , $S^\circ_{/00}$ и t° . Расчет компонент карбонатного равновесия (CO_2 , HCO_3' , CO_3'') в морской воде значительно сложнее, чем в пресной, так как вычислить коэффициенты активности ионов по формулам при столь значительной концентрации нельзя, и для расчета приходится пользоваться таблицами с рассчитанными для каждой $S^\circ_{/0}$ и t° величинами констант равновесия. Подобный расчет карбонатного равновесия разработан для морской воды Международной комиссией в составе Буха, Гарвея, Ваттенберга и Гриппенберга. Здесь не представляется возможным привести изложение этого сложного расчета с многочисленными таблицами, но он в подробностях приводится в других работах.¹

Величина pH . Величина pH , зависящая главным образом от pCO_2 , колеблется для морской воды сравнительно в узких пределах. Для поверхности океана колебания pH составляют 8,2—8,4. С глубиной, соответственно увеличению pCO_2 , pH уменьшается, однако предельные величины, наблюдаемые в океане, не выходят из диапазона 7,7—8,4. Характерное для открытого океана распределение величин pH приводится на рис. 64.

В отдельных районах с затрудненным водообменом при накоплении CO_2 величина pH может понижаться еще более, а в мелководных участках побережья подниматься выше указанных пределов. В районах, подверженных влиянию материкового стока, pH несколько понижено, хотя нередко реки могут выносить воду с pH более высоким, чем в море.

Находясь в зависимости от интенсивности процессов, продуцирующих и потребляющих CO_2 , величина pH изменяется в определенной закономерности не только с CO_2 (обратно пропорционально), но и с O_2 (прямо пропорционально), NO_3' и P (прямо пропорционально). Поэтому сезонные изменения величины pH соответствуют изменениям биогенных элементов, и летом pH всегда выше, чем зимой (рис. 64).

Величины pH , приводимые в гидрохимической морской литературе, требуют оговорок о способе введенных в них поправок, так как определения pH , производимые в экспедиционных условиях простым колориметрическим способом, сопряжены с введением „температурных“ и „солевых“ поправок. Существует несколько систем введения подобных поправок. При введении температурных поправок применяются две формы вычисления: по Паличу (pH_P) и Буху (pH_B).²

Величина pH_P выведена при условии, что температура воды во время измере-

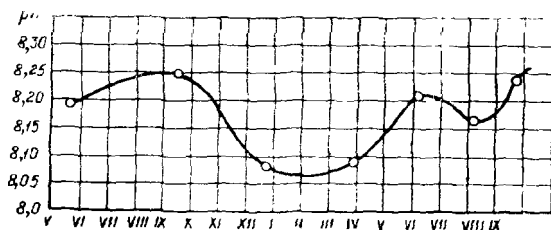


Рис. 64. Изменение pH на глубине 10 м в течение года в Баренцевом море (72° с. ш. и $34^\circ 30'$ в. д.) (по Е. Крепс и Н. Вержбинской).

¹ С. В. Бруевич. Методика химической океанографии. М., 1933;
С. В. Бруевич и С. К. Деменченко. Инструкция по производству химических исследований морской воды. Изд. Главсевморпутя, М., 1944.

² pH_B в международном обозначении принято с 1937 г. как $\text{pH}_\text{ш}$.

ния pH была равна ее температуре в момент взятия пробы в море, а температура буферных растворов при колориметрировании была равна 18°. т. е. той температуре, при которой была произведена их проверка электрометрическим методом. Эта величина не является „истинным“ выражением pH, но она удобна тем, что, элиминируя влияние температуры воды, позволяет сравнивать величины pH в различных пунктах и глубинах. Ближе к „истинной“¹ величине pH стоит pH_B, пригодная для различных физико-химических расчетов, не включающая ошибки за счет температурного изменения константы диссоциации индикатора. Между pH_p и pH_B существует следующая зависимость:

$$\text{pH}_B = \text{pH}_p + \alpha(18 - t_w),$$

где t_w — температура воды в момент взятия пробы в море, а α — коэффициент, значение которого для различных применявшихся при колориметрическом определении индикаторов будет следующее:

Тимолблау	+0,008
Крезолрот	+0,009
Фенолрот	+0,007

В большинстве случаев в гидрохимической литературе приводятся величины pH_p, но к сожалению, это обстоятельство часто не отмечается.

Кроме того, при введении „солевых“ поправок существуют два способа: широко принятый в СССР способ введения поправок, выведенных на основе сравнения с буферным раствором при определении pH электрометрическим методом, и более совершенный новый метод (1937 г.), выведенный при сравнении с определением pH непосредственно в морской воде с помощью стеклянного электрода. Последние величины отличаются от первых примерно на 0,05 pH.

Внутренние моря

Внутренние моря — глубоко вдающиеся в материк водоемы, у которых водообмен с океаном ограничен или совсем прекратился, причем соленость, а в большинстве случаев и состав ионов отличаются от Мирового океана. Влияние факторов, нарушающих однородность состава морской воды, проявляется здесь наиболее сильно, и гидрохимический режим этих морей весьма своеобразен.

Выше уже указывалось, что в Красном море, глубоко вдающемся в материк, из-за преобладания испарения над стоком и осадками, наблюдается повышенная по сравнению с океаном величина солености до 40—42‰. В других внутренних морях, находящихся под сильным воздействием материкового стока, наоборот, наблюдается пониженная соленость. Например, в Балтийском море S всего 8‰, причем она последовательно понижается к востоку и в северной части Ботнического залива и в восточной части Финского залива доходит до 2—1‰. Понижена S и в полуизолированных от океана и подверженных действию больших рек морях Белом море (29—32‰), Черном море (17—18‰), Азовском море (11—12‰), а также в полуизолированных морях Каспийском (от 3—4‰ на севере до 11—13‰ на юге) и Аральском (10—12‰).

Влияние материкового стока на внутренние моря не ограничивается изменением только их солености, но создает неоднородность в изменении содержания отдельных ионов, из-за чего в ионном составе наблюдается отклонение от того постоянства соотношения между ионами, которое имеется в океане и открытых морях. Поэтому при вычислении S по формуле Кнудсена для внутренних морей получается погрешность, которая может сильно исказить действительную соленость. Из-за этого для

¹ Величина pH_B отличается от истинной величины pH, так как она основана на так называемых „единицах Серенсена“, сохраненных в данном случае в целях сравнительности и преемственности с полученными ранее величинами (стр. 39).

многих внутренних морей специально установлены соотношения между $S^{0/00}$ и $Cl^{0/00}$ (табл. 78), или так называемые хлорные коэффициенты. Величина отклонения хлорного коэффициента внутреннего моря от океанического соотношения между $S^{0/00}$ и $Cl^{0/00}$ характеризует степень метаморфизации воды данного моря под действием материкового стока. Она будет зависеть от полноты изолированности моря, размера и состава воды речного стока, величины испарения и некоторых других факторов. Метаморфизация ионного состава внутренних морей хорошо заметна, если

Таблица 78

Хлорные коэффициенты некоторых морей СССР

Объект	Соотношение $S^{0/00}$ и $Cl^{0/00}$	Автор
Океан	$S^{0/00} = 1,8050 \cdot Cl^{0/00} + 0,030$	Кнудсен и Серенсен
Черное море	$S^{0/00} = 1,8154 \cdot Cl^{0/00}$	Баярунас ¹
Каспийское море	$S^{0/00} = 2,35 \cdot Cl^{0/00}$	Бруевич
Балтийское море	$S^{0/00} = 2,36 \cdot Cl^{0/00} + 0,14$	Мусина
Балтийское море	$S^{0/00} = 1,8050 \cdot Cl^{0/00} + 0,115$	Зарис и Озолина ¹
Рижский залив	$S^{0/00} = 1,805 \cdot Cl^{0/00} + 0,13$	„ „

Таблица 79

Ионный состав внутренних морей СССР по сравнению с океаном

Ионы	Океан ($S=35^{0/00}$)		Черное море (по Н. И. Чигирину)		Каспийское море (по А. А. Мусиной)		Аральское море (по Ф. Ф. Бадеру)	
	$^{0/00}$	$^{0/0}$ экв	$^{0/00}$	$^{0/0}$ экв	$^{0/00}$	$^{0/0}$ экв	$^{0/00}$	$^{0/0}$ экв
Na ⁺	10,707	38,50	5,3214	38,5	3,1698		2,263	28,39
K ⁺	0,387	0,82	0,2086	0,86	0,1043		0,081	0,99
Mg ⁺⁺	1,317	8,95	0,6481	8,83	0,3636		0,490	13,61
Ca ⁺⁺	0,449	1,73	0,2464	2,03	0,7309		0,556	6,88
Cl ⁻	19,343	45,10	9,6294	44,98	5,407		3,502	30,10
Br ⁻	0,067	—	0,0314	—	0,0068		0,0025	—
SO ₄ ⁼⁼	2,688	4,63	1,3050	4,5	3,0125		3,130	19,11
HCO ₃ [']	0,097	} 0,20	—	} 0,41	—		—	} 1,15
CO ₃ ^{''}	0,006		0,0803		0,1026 ²		0,194 ²	

сравнить эти моря с океаном по степени разбавленности с ним (табл. 79). Наиболее метаморфизован Каспий который только благодаря своим большим размерам не превратился в соленое материковое озеро. Черное море, имеющее ограниченное сообщение с океаном, занимает промежуточное положение между океаном и Каспием. В ионном составе воды Каспия, соответственно составу речных вод, наблюдается повышение относительного содержания SO₄⁼⁼, CO₃^{''}, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ и, наоборот, понижение Cl⁻ и Na⁺.

Изменение в соотношении между ионами в Каспии по сравнению с наблюдающимися в океане позволило С. В. Бруевичу вычислить примерное время, необходи-

¹ Сухой остаток при определении солености сделан не по Серенсену.

² HCO₃['] выражен в CO₃^{''}.

мое для этой метаморфизации. Если допустить, что общее содержание в Каспии Cl' и SO_4'' (удобно брать для расчета наиболее устойчивые в растворе ионы) соответственно равно a и b тонн, а годичный вынос реками в Каспий этих ионов составляет a' и b' , то в ту эпоху (n лет тому назад), когда отношение $\text{Cl}':\text{SO}_4''$ было аналогично океаническому (т. е. 7,186), общее содержание Cl' в море было на $n \cdot a'$, а SO_4'' на $n \cdot b'$ тонн меньше, чем теперь. Так как отношение существовавших тогда количеств Cl' и SO_4'' в Каспии было равно 7,186, то имеем следующее выражение:

$$\frac{a - n \cdot a'}{b - n \cdot b'} = 7,186,$$

откуда легко находится число лет — n .

Применяя подобный расчет в отношении Cl' и SO_4'' , С. В. Бруевич получил число лет, необходимое для метаморфизации вод Каспия (с учетом осадков в Карабогаз-голе), т. е. возраст самостоятельного существования Каспия в 10 600 лет, а при расчете по Cl' и Mg'' и Cl' и Ca'' (с учетом выпадения определенных количеств в осадок) — в 13 700 лет.

Еще большее различие в составе ионов по сравнению с океаном наблюдается в воде Аральского моря, где содержание SO_4'' достигает 19⁰/₀ экв. Но прошлое Арала, его значительно меньший по сравнению с Каспием размер и мощный, сильно минерализованный речной сток заставляют предполагать, что современный ионный состав его полностью сформирован реками.

Наконец, еще большей метаморфизации может подвергнуться солевой состав лиманов или заливов, полностью или частично обособившихся от моря, которые при этом превращаются в самосадочные озера.

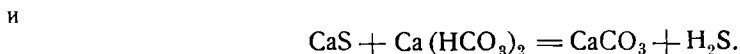
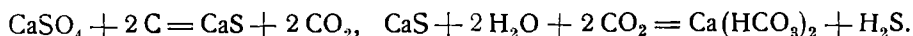
Изолированность внутренних морей от общей системы океанических течений создает затрудненную вентиляцию их глубин. Это обстоятельство, наряду с увеличением воздействия вод материкового стока, объясняет своеобразный гидрохимический режим их глубоководной части. Это особенно отражается на содержании растворенных газов и ионов, подверженных воздействию микроорганизмов. Ярким примером своеобразного гидрохимического режима глубоководной части внутренних морей является Черное море, отсутствие в котором глубинных течений и глубоких вертикальных циркуляций создает ниже 200 м очень мало вентилируемую восстановительную зону, с резким изменением в ней содержания газов и некоторых ингредиентов (табл. 80).

Таблица 80

Содержание некоторых ингредиентов химического состава воды Черного моря
(по материалам Н. И. Чигирина)

Глубина, м	$\text{Cl}^{0/00}$	P, мг/м ³	$\text{NO}_3', \text{мгN/м}^3$	$\text{NH}_4', \text{мгN/м}^3$	$\text{H}_2\text{S}, \text{мл/л}$	N_2 (⁰ / ₀ насыщения)
0	10,27	34	71	69	0	100
50	11,04	48	99	53	0	100
75	—	60	—	—	0	100
100	11,75	79	84	78	0	100
150	—	175	—	—	0,088	—
175	—	211	—	—	0,216	—
200	12,08	202	86	225	0,470	102
300	12,37	231	8	366	1,480	102,3
500	12,50	272	0	722	3,779	103,6
1 000	12,63	315	0	1 079	5,637	104,7
1 500	12,64	—	0	1 117	6,169	104,5
2 000	12,64	348	0	1 262	5,796	103,6
3 000	—	360	—	—	—	—

Наиболее характерным для химии воды Черного моря является резкое уменьшение O_2 с глубиной и полное исчезновение его ниже 200 м при появлении H_2S (рис. 65), количество которого возрастает ко дну до 5—6 мл/л. Появление последнего объясняется восстановлением сульфатов в анаэробных условиях десульфатирующими бактериями в присутствии органического вещества по схеме:



Поэтому наряду с появлением H_2S замечается уменьшение с глубиной относительного содержания $SO_4^{''}$ и увеличение HCO_3' . Проникающий при диффузии выше 200 м H_2S быстро окисляется и вновь превращается в $SO_4^{''}$. Другой характерной особенностью Черного моря является исчезновение глубже 200 м NO_3' и резкое повышение NH_4' . Это явление стоит в связи с тем, что в глубинной восстановительной зоне интенсивно протекает процесс минерализации опускающегося гуда органического вещества и сопутствующий ему процесс нитрификации, причем образующиеся NO_2' и NO_3' , с одной стороны, восстанавливаются до NH_3 , с другой, — разлагаются при денитрификации. Распадом органического вещества при аккумуляции образующихся продуктов объясняется и резкое увеличение с глубиной содержания Р, в несколько раз превышающего содержание в воде океана. Слабое перемешивание слоев воды с больших глубин способствует созданию неравномерности в распределении ионов в Черном море, и под влиянием опреснения материковым стоком соленость поверхностных слоев значительно ниже, чем глубинных.

Очень сходная с Черным морем картина наблюдается и в Каспийском море (табл. 81), хотя несколько лучшая вентиляция глубин на Каспии создает сравнительную равномерность распределения по глубинам ионного состава, и только

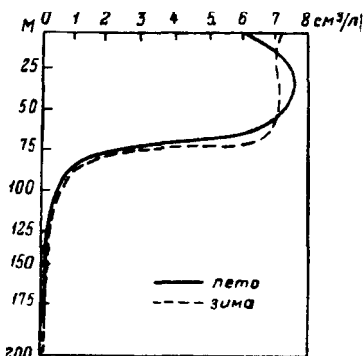


Рис. 65. Распределение O_2 в Черном море по глубинам в слое до 200 м (по Н. И. Чигирину).

Таблица 81

Средние величины некоторых гидрохимических ингредиентов
в воде Каспийского моря (южная часть, 25/VIII—12/X 1934 г.)
(по С. В. Бруевичу)

Глубина, м	t°	$Cl^{0/00}$	pH	O_2 , мл/л	H_2S , мл/л	NO_2' , мг N/м³	NO_3' , мг N/м³	P, мг P/м³	Si, мг Si/м³
0	24,18	5,38	8,44	5,35	0	0	0	0,3	226
10	—	—	8,45	5,39	0	0	0	0,1	212
25	—	—	8,42	5,54	0	0	0	0,1	245
50	9,58	5,32	8,22	5,15	0	0,1	0	2	331
100	7,11	5,34	8,09	4,36	0	0,1	83	11	547
200	6,14	5,37	8,00	3,31	0	0	161	24	749
400	5,90	5,40	7,90	2,05	0	0	161	41	1315
600	5,93	5,42	7,81	0,42	0	0	64	49	2116
800	5,96	5,40	7,74	0,02	0,18	0	0	—	—
800	—	—	—	0,04	0,29	0	0	65	2742

растворенные газы и биогенные элементы резко меняются по вертикали. С. В. Бруевич делит по химическим особенностям Каспийское море на две вертикальные зоны: зону обеднения биогенными элементами (от поверхности до 100 м) и зону их аккумуляции (от 100 м и ниже). Верхняя зона обеднения характеризуется малым содержанием NO_3' , P, Si, особенно в слое интенсивного фотосинтеза (выше 25—50 м), наоборот, зоне аккумуляции свойственно резкое повышение содержания биогенных элементов (кроме SO_3') и падение O_2 , который у дна южного Каспия исчезает полностью, и взамен его появляется H_2S , хотя и в весьма малом количестве (до 0,29 мл/л).

Влияние вод материкового стока сказывается на внутренних морях и в увеличении парциального давления CO_2 в воде, которое, из-за выделения при переходе HCO_3' в CO_3'' , выше атмосферного, и таким образом внутренние моря отдают CO_2 в атмосферу, отличаясь этим от океана. Так, для Черного моря $p\text{CO}_2$ колеблется в пределах $3,5—5,5 \cdot 10^{-4}$ атм (Н. И. Чигирин), а для Каспийского моря от $3,2 \cdot 10^{-4}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ атм (С. В. Бруевич).

Резкое изменение в содержании гидрохимических ингредиентов с глубиной при недостаточной вентиляции глубинных слоев наблюдается и в ряде других морей с нарушенным водообменом. Например, в Балтийском море, по данным Б. Шульца, у острова Готланда в яме глубиной до 230 м наблюдалось очень резкое падение O_2 (табл. 82). То же самое наблюдается и в Панамском заливе, где по данным экспедиции на судне „Диана“ процент насыщения O_2 уже на глубине 50 м был 25, на 150 м — 10, на 300 м — 2.

Таблица 82

Изменение O_2 с глубиной в Балтийском море (у о. Готланда) 25/V 1931 г.
(по Б. Шульцу)

Глубина, м	SO_3' ‰	O_2 мл/л	t°
0	7,18	9,11	4,68
20	7,21	9,08	3,77
40	7,27	9,01	2,18
60	7,30	8,96	1,81
80	9,54	2,86	4,32
100	10,28	2,50	4,70
125	11,11	1,91	5,02
150	11,51	1,05	5,07
175	11,47	0,44	4,92
200	11,78	0,22	4,78
228	12,23	0,00	4,73

Таким образом, отдельные моря отличаются по своему гидрохимическому режиму от океана, и тем сильнее, чем более обособлены они от него.

ГЛАВА IX

ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ ПРАКТИЧЕСКОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОДЫ

Особую роль, которую играет вода в явлениях природы и для жизни человека, определяет применение ее во всех отраслях народного хозяйства. В зависимости от предполагаемого использования воды требования к ее химическому составу будут различны, причем во многих случаях ее химический состав является решающей характеристикой.

Гидрохимические сведения необходимы не только для непосредственно практических целей, но и для многих научных дисциплин, тесно связанных с изучением воды. Например, из вышесказанного уже было видно, что существующая тесная связь гидрохимического режима с физическими процессами позволяет широко использовать гидрохимические данные для гидрологии. Сведения о химическом составе воды часто дают представление о различных чисто гидрологических явлениях: о динамике водных масс моря, о распределении струй и расходе реки, о генезисе вод, об условиях подземного питания, о стратификации пластов воды в озерах и о ряде других моментов гидрологического познания водоемов. Они необходимы и для геохимии, гидротехники, почвоведения, мелиорации, гидробиологии и многих других отраслей научных знаний.

Из изложенного выше было видно, как разнообразен химический состав природных вод и как изменчив он во времени и пространстве в зависимости от целого ряда условий. Это обстоятельство заставляет изучать не только химический состав, но и гидрохимический режим данного водоема. Здесь не представляется возможным подробно рассмотреть все многообразие применения природной воды в народном хозяйстве, что делается в специальных работах, а будут отмечены кратко только основные его стороны.

Вода для хозяйственно-бытовых целей

В отношении использования воды для хозяйственно-бытовых нужд населения химический состав воды имеет громадное значение. Без химического анализа воды в настоящее время не обходится ни одно изыскание источника водоснабжения. При использовании сведений о химическом составе воды следует различать две задачи, которые возможно разрешить с его помощью: 1) оценку качества воды по ее физиологическому действию на организм и ценность для хозяйственных целей и 2) оценку водоема как источника водоснабжения при использовании химического состава воды как показателя санитарно-гигиенического состояния.

1. Качество питьевой воды определяется прежде всего ее физиологическим восприятием человеком. Хорошая питьевая вода должна удовлетворять следующим требованиям: 1) в ней должны отсутствовать вредные для организма вещества, 2) она должна обладать небольшой минерализацией и 3) она должна иметь удовлетворительные физические качества.

Присутствие в воде вредных примесей (Pb^{++} , Cu^{++} , Zn^{++} , As^{+++} , Hg^{++} , H_2S , фенолы и прочие органические вещества) — сравнительно редкое явление и большей частью связано со спуском в водоем промышленных вод. В отдельных случаях некоторые из этих ионов могут появиться в повышенном количестве и в природных условиях (стр. 160).

Величина минерализации является важнейшим условием использования воды для питья. Неоднократно делались попытки установить единые нормы предельного содержания тех или иных ионов в природной воде (табл. 83). Однако, как справедливо замечает Г. В. Хлопин, „уже давно миновало то время, когда такая оценка производилась по известному шаблону, опираясь на общие догматические нормы, установленные международными конгрессами или отдельными авторитетами. Если придерживаться количественных норм, можно целые обширные районы оставить без водоснабжения, так как имеющиеся в них питьевые воды не будут удовлетворять установленным санитарным нормам в том или ином отношении“. Существующая тесная связь химического состава воды с физико-географическими условиями исключает возможность установить единые нормы минерализации питьевых вод для различных местностей, и правильнее подходить к разрешению этого вопроса регионально, учитывая реальные ресурсы питьевой воды, а также привычку местного населения. Естественно, что в Средней Азии требования к питьевой воде иные, чем в Ленинградской или Архангельской областях. Вкусовые ощущения являются крайне субъективными и зависят от привычки населения и харак-

тера ионов. Можно считать установленным (по Рубнеру), что вкус воды изменяется при минимальном содержании

NaCl	300—400 мг/л	MgSO ₄	500—1 000 мг/л
CaSO ₄	500—600 "	MgCl ₂	60—100

В настоящее время предложен ряд предельных норм содержания отдельных ионов в питьевой воде для некоторых местностей (табл. 83 и 84). Повидимому, эти нормы могут считаться предельными для любых других районов. К воде для питья животных требования должны быть такие же, хотя некоторые неприхотливые животные могут выносить и более жесткие нормы; верблюды, например, могут пить воду с минерализацией до 9 г/кг.

Нормы питьевых вод (в мг/л)

Таблица 83

	Сухой ос- таток	Жесткость в нем град	Окисляе- мость	Cl'	SO ₄ '	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃	NH ₃
Французские нормы 1885 г.	500	20	8	40	30	—	—	—
Брюссельский конгресс 1885 г.	500	20	10	8	60	2	—	0
Швейцарский гигиениче- ский конгресс 1888 г.	500	—	10	20	—	20	0	0
Брюссельский конгресс 1903 г.	500	—	10	8	—	—	0	0
Английские нормы Паркса	850	—	4,5	85	110	—	0	0
Г. Кнут, 1911—1922 г.	500	18	12	30	60	30	0	0
Буткевич, для б. Екатери- нославской губ., 1914 г.	2 000— 2 500	60	24—28	200—300	500	50—100	0	0
К. Лисицин, для степей Донской обл., 1927 г.	1 000— 1 500	30—40	—	150—200	300—500	—	—	—

Таблица 84

Нормы содержания ионов в питьевой воде для Северного Кавказа
(по М. Г. Трусову) и для Средней Азии (по П. Е. Граждан)
(в мг/л)

Характеристика воды	Сухой остаток	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺	Cl'	SO ₄ '	Общая жесткость в нем. гр
Северный Кавказ { Хорошая	500—1 000	—	—	—	80—200	180—480	20—30
{ Удовлетворительная	1 000—2 000	—	—	—	200—300	480—720	30—40
{ Терпимая	2 000—2 500	—	—	—	300—400	720—960	40—50
{ Предел	2 500—3 000	—	—	—	400—500	960—1 200	50—60
Средняя Азия { Хорошая	1 500	400	150	75	600	600	30
{ Удовлетворительная	2 000	500	250	125	700	800	45
{ Допустимая	2 500	700	300	125	800	900	60
{ Предел	3 000	800	350	150	900	1 000	80

В отношении качества воды, подаваемой при постоянном централизованном водоснабжении, существуют нормы, утвержденные Всесоюзным комитетом стандартов-

(ГОСТ-2874-45), введенные с 1945 г. В отношении химического состава воды и физико-биологических качеств эти нормы предусматривают следующие требования:

А. Общие для всех водопроводов

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Запах и привкус при 20° | не более 2 баллов |
| 2. Общее число бактерий при посеве 1 мл неразбавленной воды, определяемое числом колоний после 24-часового выращивания при 37° | " " 100 |
| 3. Количество кишечных палочек в 1 мл воды, определяемое числом колоний на срезе Эндо, с применением концентрации бактерий на мембранных фильтрах | " " 3 |
| 4. Содержание свинца (Pb) | " " 0,1 мг/л |
| 5. Содержание мышьяка (As) | " " 0,5 " |
| 6. Содержание фтора (F) | " " 1 " |
| 7. Содержание меди (Cu) | " " 3 " |
| 8. Содержание цинка (Zn) | " " 15 " |
| 9. Содержание фенолсодержащих соединений, считая на фенол | " " 0,001 " |

Примечание к пп. 4—9. Вода не должна содержать следов других ядовитых веществ (ртути, шестивалентного хрома, бария и др.), учитываемых стандартными методами исследования.

Б. Для водопроводов, имеющих устройство для осветления, обезжелезивания или умягчения воды

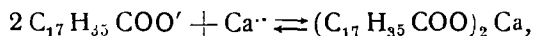
- | | |
|--|-------------------|
| 10. Мутность (по мутномеру Бейлиса) в среднем за год | не более 1 мг/л |
| По отдельным определениям | " " 2 |
| 11. Цветность в среднем за год | " " 15° |
| По отдельным определениям | " " 35° |
| 12. Содержание остаточного активного хлора в наиболее удаленных точках водоразбора (наружного и внутреннего) | не менее 0,1 мг/л |
| 13. Содержание железа (Fe) и марганца (Mn) в сумме | не более 0,3 " |
| В том числе закисного железа | " " 0,2 " |
| 14. Общая жесткость | " " 40° |
| 15. Активная реакция (pH) в пределах | 6,5—9,5 |
| 16. Вода при хранении ее в стеклянном сосуде в количестве 1 л в течение 24 часов не должна давать отложки, т. е. муги на дне сосуда, заметной при легком взбалтывании. | |

Примечания к пп. 10—16. 1. Нормы мутности, цветности, а также предельное содержание остаточного активного хлора, железа и марганца, общей жесткости и активной реакции для водопроводов, подающих воду без предварительной ее обработки, устанавливаются органами Главной государственной санитарной инспекции СССР особо для каждого случая.

2. 1° жесткости соответствует содержанию в воде солей жесткости в количестве, эквивалентном 10 мг CaO/л.

Приводимые в данном ГОСТе нормы характеризуют качество воды в данный момент, для того же, чтобы судить о данном источнике водоснабжения вообще, следует к этому вопросу подходить на основе общего комплекса условий (см. ниже, а также ГОСТ-2761-44).

К ионам, придающим воде нежелательные качества, следует отнести Ca^{++} , Mg^{++} , а также Fe. При большем содержании Ca^{++} и Mg^{++} вода приобретает качества, называемые в практике жесткостью воды. Повышенная жесткость воды неудобна в бытовом отношении из-за выпадения накипи, мутящей воду, плохой разварки овощей и чая и повышенного расхода мыла. Последнее очень важно в хозяйственном отношении обстоятельство объясняется тем, что Ca^{++} и Mg^{++} образуют с высшими жирными кислотами (стеариновой и пальмитиновой), натриевые и калиевые соли которых являются мылами, нерастворимые соли:



расходуя тем самым бесполезно часть мыла. Моющее действие мыла, основанное на создаваемом его раствором большом поверхностном натяжении в силу чего

рязь и жиры эмульгируются с предмета, не может проявиться до тех пор, пока все ионы Ca^{++} и Mg^{++} не будут осаждены. Содержание в 1 л воды 1 мг-экв Ca^{++} или Mg^{++} создает при полном обмыливании непроизводительный расход в 0,3 г чистого $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, или около 1 г обычного мыла.

Жесткость определяется, таким образом, суммой многозарядных катионов, и ее удобнее всего измерять в мг-экв Ca^{++} и Mg^{++} , содержащихся в 1 л, т. е.

$$H^1 = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} + \text{Fe}^{++} + \dots$$

В технике еще до сих пор приняты так называемые немецкие градусы, т. е. содержание 10 мг CaO в 1 л. При этом Mg^{++} пересчитывается на CaO . Эта форма является устаревшим пережитком применявшейся ранее окисной формы и во всех отношениях менее удобна, чем мг-экв (1 мг-экв = 2,8 нем. град).

В зависимости от величины можно различать следующие градации жесткости природных вод

Очень мягкая	до 15 мг-экв (до 4,2 нем. град)
Мягкая	15—30 " (4,2—8,4 " ")
Умеренно-жесткая	30—60 " (8,5—16,8 " ")
Жесткая	60—90 " (16,8—25,2 " ")
Очень жесткая	свыше 90 " (свыше 25,2 " ")

Присутствие Fe , даже в количествах, несравненно меньших, чем Ca и Mg , сильно ухудшает качество воды. При содержании Fe свыше 1 мг/л вода при стоянии сильно мутнеет и приобретает затхлый запах и вкус. При большем содержании Fe употреблять воду для питья затруднительно. Помимо неприятных питьевых качеств вода, содержащая Fe , обуславливает появление на белье ржавых пятен.

Требования к физическим качествам воды в основном сводятся к отсутствию у нее неприятных запахов и привкусов. Эти чисто физиологические ощущения, вообще, не имеют количественных показателей, и удовлетворительной водой может считаться вода, не имеющая вкуса и запаха. Отрицательным свойством воды является наличие у ней цвета, обычно вследствие присутствия гуминовых веществ. При городском водоснабжении воду, при цветности свыше 30—40° по платино-кобальтовой шкале, очищают коагулированием.² Однако в северных районах пить воду и при цветности до 200—300°, хотя вода имеет неприятный привкус. Хорошая питьевая вода должна быть прозрачной (по Снеллену > 35 см) и не содержать грубых дисперсных взвесей.

Путем специальных мероприятий можно улучшить качества питьевой воды, освободив ее фильтрованием от взвесей, хлорированием от бактерий, коагуляцией гуминовых веществ от цвета, фильтрацией через уголь от запаха, аэрацией с последующей фильтрацией через песок от Fe . Этот вопрос детально рассматривается в специальных курсах водоснабжения.

2. Если в отношении характеристики физиологического восприятия воды человеком можно еще до некоторой степени руководствоваться теми или иными количественными нормами по химическому составу, то этого нельзя сделать при использовании данных о химическом составе для санитарно-гигиенической оценки водоема.

Если в первой задаче основное значение имели физико-химические сведения, то во второй они играют второстепенную роль, уступая место бактериологическому исследованию. При наличии в воде водоема в данный момент загрязнений, легко определяемых как физическими, химическими, так и бактериологическими методами, и когда ясен источник загрязнений, санитарно-гигиеническая оценка водоема не представляет особых затруднений. Сложнее обстоит дело в том случае, когда загрязнение невелико, или непостоянно, или вообще ожидается в будущем. Тогда

¹ Жесткость принято обозначать через H (Harte), при выражении ее в немецких градусах обычно ставят H° .

² Коагуляция достигается введением в воду небольших количеств $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в результате чего выпадающий $\text{Al}(\text{OH})_3$ адсорбирует гуминовые вещества, очищая тем самым воду. Наилучшая коагуляция происходит при pH около 5, поэтому иногда приходится добавлять в воду $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

обследование осложняется и требует периодических и комплексных исследований. В них входят геологическое, гидрогеологическое, гидрофизическое, топографическое, общесанитарное, физико-химическое, бактериологическое и биологическое обследования. Для каждой конкретной обстановки при оценке воды приходится учитывать весь комплекс местных условий и на его основе решать вопрос о надежности данного источника для водоснабжения.

Основную опасность в отношении загрязнения воды представляет попадание в нее со сточными водами фекальных загрязнений. В этом случае всегда имеется опасность появления в воде патогенных бактерий и возникновения эпидемических заболеваний. Именно с употреблением воды из недоброкачественных источников связаны в большинстве случаев заболевания холерой, брюшным тифом, дизентерией. Присутствие патогенных бактерий не является постоянным в загрязненной воде, но они могут появляться эпизодически, и отсутствие их еще ничего не говорит о надежности данной воды. Поэтому для выяснения возможной связи исследуемой воды с фекально-бытовыми водами пользуются биологическими или химическими показателями. В качестве биологического показателя служит присутствие в воде кишечных палочек (*Escherichia coli*), наличие которых ясно указывает на попадание фекальных вод и возможное попадание в воду патогенных бактерий. Интенсивность загрязнений характеризуется так называемым коли-титр, т. е. наименьшим количеством воды, содержащим одну кишечную палочку. Если, например, коли-титр равен 0,5 мл, то, следовательно, в 1 л воды содержится 2000 кишечных палочек. Хорошая питьевая вода должна иметь коли-титр не менее 100—250 мл.

Химический состав воды также выявляет возможность загрязнений воды органическими веществами. Показателями этого является увеличение содержания ингредиентов, связанных своим происхождением с распадом органического вещества, как NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , свободный CO_2 , а также само органическое вещество, характеризующее окисляемостью. На загрязнение указывает увеличение содержания спутника фекалий — Cl^- и косвенно указывает (главным образом для поверхностных вод) пониженное содержание O_2 , а нередко увеличение HCO_3^- , Ca^{++} и Mg^{++} . При этом имеет значение не абсолютное содержание ингредиентов, а отклонение его от того, которое имеется для данных веществ в соответствующих незагрязненных водах при этих же условиях. Например, содержание NO_3^- в пределах до 1 мг/л в большинстве рек в зимний период является естественным, но повышение его до этого количества летом уже может вызвать подозрения на загрязнение. Увеличение NO_3^- в грунтовых водах вблизи унавоженных пашен до 2—3 мг/л является естественным, но появление уже десятых долей мг/л в воде артезианских скважин является фактом, внушающим опасение.

Характерным показателем является NO_2^- , который, будучи неустойчивым, при повышенном содержании указывает на свежее загрязнение. Повышенное содержание NO_3^- без NO_2^- характеризует загрязнение в прошлом. Особенно надо относиться осторожно к заключению по косвенным показателям. Если в засушливых районах часто наблюдается содержание десятков и сотен мг Cl^- /л, и это является результатом чисто неорганических причин, то появление такого количества в грунтовых и речных водах севера аномально и требует изучения происхождения этого явления. Сведения о физических свойствах очень помогают выяснению происхождения воды; так, например, сильное увеличение окисляемости может быть обусловлено подтоком болотных вод, а увеличение цветности дает указание на подобный генезис воды.

Вообще весь комплекс сведений о гидрохимическом режиме водоема позволяет сделать правильные выводы о ценности данного источника водоснабжения. Трудно предусмотреть все многообразие возможных условий, но, обобщая, можно отметить, что в каждом случае, учитывая все вместе взятые местные условия, необходимо устанавливать причину происходящих отклонений в химическом составе воды.

Загрязнение водоема в сильнейшей мере зависит от вида водоема. Наиболее легко загрязняются поверхностные воды, особенно небольшие реки, находящиеся в пределах промышленных и населенных центров. Из рис. 66 видно, насколько сильно

вливают промышленные сточные воды содового завода на минерализацию воды р. Сев. Донец, а из рис. 67 влияние загрязнения сточных вод г. Орехово-Зуево на р. Клязьму. Поступающие в реку сточные воды довольно быстро подвергаются в ней коренным изменениям: крупные взвеси оседают на дно, кислоты нейтрализуются HCO_3' , сероводород окисляется или улетучивается, органическое вещество подвергается процессу минерализации, а болезнетворные микробы гибнут. Этот процесс естественного очищения водоема от загрязнений, поступающих со сточными водами, называемый самоочищением водоема, является причиной того, что поверхностные водоемы не превращаются в загрязненные сточные каналы. Важнейшими факторами, определяющими интенсивность процесса самоочищения водоема, являются бактерии и организмы, разлагающие органическую субстанцию, а также степень аэрации воды.

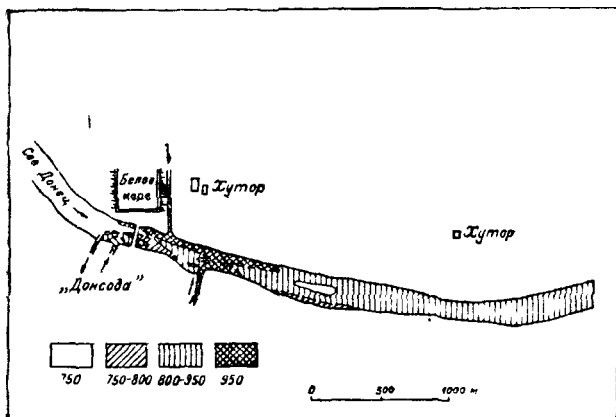


Рис. 66. Влияние сточных вод содового завода Донсода на р. Сев. Донец, судя по величинам электропроводности воды ($K_{18} \cdot 10^{-6}$) (по Г. М. Долгову).

Для каждого открытого водоема существует определенный предел возможности его естественного самоочищения, и при превышении его химический состав воды подвергается резким изменениям.

Примером чрезмерной загрузки небольшой реки сточными водами большого города может служить р. Москва до ее реконструкции (табл. 85).

В черте города, химический состав воды р. Москвы испытывает сильное воздействие загрязнений города, в результате которого в содержании некоторых ингредиентов происходят большие изменения. Характерным показателем интенсивности происходящих процессов окисления органического вещества является уменьшение O_2 , количество которого опускается до нуля. Это характеризуется еще величиной так называемого биологического потребления кислорода (БПК).¹ Под влиянием протекающего процесса самоочищения ниже г. Москвы и происходящей аэрации, содержание кислорода в воде вновь стремится прийти в равновесие с атмосферой. На больших реках эти загрязнения сказываются в значительно меньшей степени.

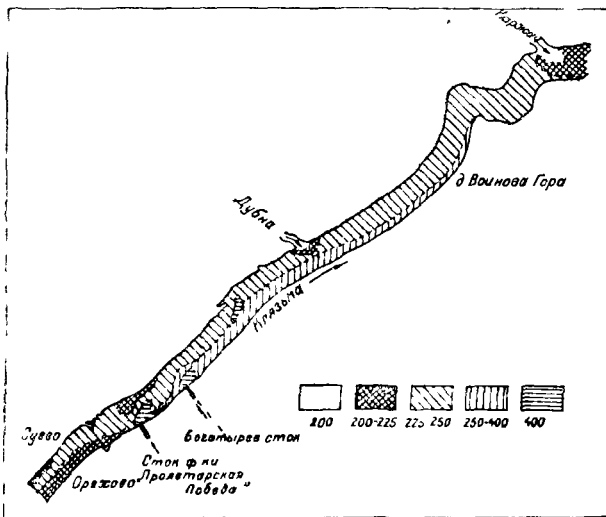


Рис. 67. Влияние сточных вод г. Орехово-Зуево на р. Клязьму, судя по величинам электропроводности воды ($K_{18} \cdot 10^{-6}$) (по Г. М. Долгову).

¹ БПК принято измерять количеством O_2 в мг/л, потребляемого на окисление воды в течение 5 суток в герметически закрытой склянке.

**Изменение некоторых химических показателей в воде р. Москвы
под влиянием сточных вод г. Москвы (по Б. А. Скопinceву)**

Пункт	Прозрач- ность по Снеллену	pH	Cl', мг/л	NO ₂ ', мгN/л	NO ₃ ', мгN/л	Окисле- мость, мгO ₂ /л	O ₂ % насы- щения	БПК ₅ , мг/л
У с. Рублево	30	8,65	2,9	0,000	0,02	4,3	129	3,7
У с. Татарово	30	8,37	4,6	0,006	0,05	4,2	100	3,6
ЦПКиО	23	7,73	18,4	0,022	0,10	9,2	49	4,5
Каменный мост	24	7,76	17,6	0,050	0,02	8,0	53	32,5
Завод „Динамо“	10	7,35	40,7	0,003	0,04	10,4	0	11
Перервинский шлюз	15	7,47	50,9	0,004	0,05	11,0	1	9,5
Северный шлюз	18	7,52	30,0	0,085	0,48	11,2	62	5,5
Выше г. Коломны	18	7,78	32,5	0,122	0,18	12,4	83	6,3

По С. Н. Строганову, можно допустить нагрузку реки загрязненными водами при условии, чтобы содержание отдельных ингредиентов не превосходило следующих пределов: для БПК около 2,0 мг/л, для NH₄ около 0,1 мгN/л, для растворенного O₂ летом 4,5 мг/л, для кишечной палочки 5—10 мл/л. Зимой в реках, где содержание O₂ уменьшается под влиянием других причин, можно допустить и меньшее содержание его.

Из подземных вод наибольшим загрязнениям подвергаются грунтовые воды. Трудно найти в густо населенных деревнях удовлетворительный в санитарно-гигиеническом отношении колодец. Вода в колодцах обычно сильно загрязнена, на что показывает содержание NO₃', доходящее до нескольких десятков мг/л. Как правило, меньше загрязнены источники, особенно если они питаются водами нижних горизонтов. Глубоко залегающие артезианские воды лучше защищены от загрязнений с поверхности. Однако нередко можно встретить поверхностные загрязнения и на значительных глубинах. Это может происходить из-за просачивания поверхностных вод вглубь при наличии трещин, обнажений или поглощающих колодцев. Примером загрязнений артезианских вод поглощающими колодцами может служить загрязнение верхне-каменноугольного водоносного горизонта в р. Москве, из-за чего им нельзя пользоваться для водоснабжения.

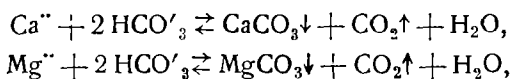
Вопросами контроля и охраны источников водоснабжения от загрязнений специально занимается Всесоюзная государственная санитарная инспекция (ВГСИ), которой разработаны специальные „Правила спуска сточных вод в открытые водоемы“ (1938 г.).

Вода для промышленно-технических целей

Вода, применяемая для промышленно-технических надобностей, идет на питание паровых котлов для холодильных установок и различных технических целей в производстве.

Особенно важное значение имеет химический состав воды, идущей для питания паровых котлов. В этом отношении к ней предъявляются весьма жесткие требования, из которых основное — это возможно малая жесткость воды.

При кипячении воды и уменьшении количества растворенной CO₂ карбонатное равновесие, изображаемое схемой



сдвигается вправо, и в осадок выпадают CaCO₃ и MgCO₃.

При дальнейшем нагреве: $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$. Процесс этого распада имеет определенную скорость, зависящую от ряда условий, как то: начальная концентрация HCO_3' , Ca^{++} и Mg^{++} , интенсивность кипячения и скорости удаления выделяющейся CO_2 , присутствие осадка CaCO_3 , каталитически ускоряющего реакцию распада, присутствие посторонних ионов и некоторых других факторов (рис. 68). При малых концентрациях HCO_3' (менее 1 мг-экв) реакция протекает очень медленно даже при высоких температурах. Одновременно выпадают CaSiO_3 и MgSiO_3 , а при сильном испарении воды с увеличением концентрации выпадает CaSO_4 . Выпадающие осадки образуют накипь весьма различного, в зависимости от условий, состава и свойств, уменьшающую теплонагрев стенок котла, ведущий к непроизводительному пережогу топлива и часто создающий закупорку трубок, а нередко и взрыв котла. Для технических целей жесткость воды (общую) подразделяют на устранимую (или временную), которая удаляется кипячением воды, и постоянную, остающуюся после кипячения. Постоянная жесткость обусловлена

присутствием в воде Ca^{++} и Mg^{++} , уравниваемых SO_4'' и Cl' , а также частично CO_3'' и OH' , из-за некоторой растворимости CaCO_3 , MgCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Следовательно, постоянная жесткость воды может быть заранее рассчитана, (по содержанию в мг-экв), если только допустить, что весь процесс пройдет полностью:

$$H_n = (H_{\text{общ}} - \text{HCO}_3') + H_n.$$

Величина H_n — неустраняемая жесткость — может быть ориентировочно вычислена по растворимости CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Устранимая жесткость, очевидно, определяется разностью $H_{\text{уст}} = H_{\text{общ}} - H_n$ и зависит от выпадающих

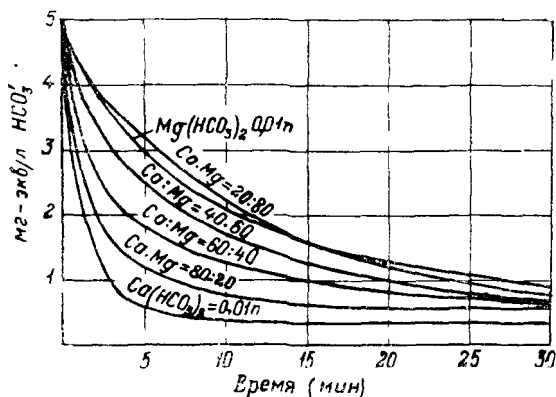


Рис. 68. Распад гидрокарбонатов при различном соотношении $\text{Ca}:\text{Mg}$ при кипячении раствора, содержащего 10 мг-экв/л смеси катионов.

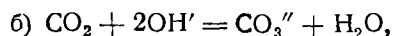
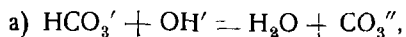
карбонатов Ca и Mg . Кроме того, различают, в зависимости от присутствующих катионов жесткость кальциевую и магниевую и от анионов — карбонатную ($H_{\text{карб}} = \text{HCO}_3'$) и остаточную ($H_{\text{ост}} = H_{\text{об}} - \text{HCO}_3'$).

Требования, предъявляемые к жесткости воды, питающей котел, в сильнейшей мере зависят от конструкции котла.

В настоящее время в технике только в самых неприхотливых котлах применяют воду с естественным химическим составом, обычно же для питания современных котлов вода подвергается предварительной обработке для удаления вредных котлу составных частей. Очистка от накипеобразователей может быть достигнута несколькими путями:

1) термическим способом, т. е. предварительным нагревом воды до поступления в котел, в результате чего выпадают карбонаты Ca и Mg . Это удобно при большой карбонатной и небольшой постоянной жесткости;

2) химическим путем, при котором обработкой воды химическими веществами осаждаются Ca и Mg . В качестве реагентов чаще всего употребляют известь и соду:



3) связыванием Ca^{++} и Mg^{++} добавлением мета- и пирогосфата натрия, в результате чего Ca^{++} и Mg^{++} выпадают в осадок;

4) катионным обменом Ca^{++} и Mg^{++} на Na специальными смягчителями, например пермутитом: $[\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Na}_2\text{O})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$:



В последнее время большое распространение получают органические поглотители: катиониты (изготовленные путем конденсации фенолов с формальдегидом) и аниониты (из аминокормальдегидных смол);

5) опреснение воды электродиализом или дистилляцией.

Кроме того, из других компонентов для питания парового котла вредно: значительное содержание Na^+ и K^+ , усиливающих вспенивание воды, SiO_2 , создающий прочно пристающую к стенкам накипь и органические вещества, разлагающиеся при высоких температурах и создающие коррозию металла. Нежелательным является также повышенное содержание O_2 , CO_2 и H^+ . Особенно повышаются требования к химическому составу воды для котлов высокого давления. В этом случае для них требуется почти дистиллированная вода, которая часто и применяется на практике.

Эксплуатационные нормы требуют, чтобы питательная вода для котлов, умягченная содово-известковым способом, должна иметь жесткость не выше 0,8 нем. град. при $t^\circ = 70-80^\circ$ и не выше 0,5 нем. град. при $t^\circ = 90-100^\circ$, а щелочность (карбонатную и гидратную) не выше 5 нем. град. В случае дополнительного фосфатного умягчения воды остаточная жесткость не должна превышать 0,2 нем. град. Вода, умягченная катионитовым способом, должна иметь жесткость не выше 0,1—0,15 нем. град. Для мощных барабанных экранированных котлов среднего давления ($p = 22-35$ атм.) питательная вода должна иметь жесткость 0,1 нем. град. Содержание кислорода не выше 0,05 мг/л. Свободная CO_2 должна отсутствовать в питательной воде, а содержание связанной CO_2 не должно превышать 35 мг/л в котлах среднего давления и 10—15 мг/л в котлах высокого давления.

Вопросы водоподготовки котловой воды подробно рассматриваются в специальных руководствах.

К воде, употребляемой для охлаждения, предъявляются менее жесткие требования, и, помимо низкой температуры, вода должна иметь небольшую устранимую жесткость. Постоянная жесткость при этом имеет меньшее значение.

Воды, употребляемые при различных производственных процессах, регламентируются специальными требованиями каждого из производств. Для всех производств, помимо общих санитарно-гигиенических требований и удовлетворительных физических свойств воды, желательной является небольшая жесткость воды, а для многих недопустимо повышенное содержание Fe , Mn , NO_3^- , NO_2^- и органических веществ. Особенно важен определенный химический состав воды для производств, связанных с биохимическими процессами (дрожжево-винокуренное, пивоваренное и др.).

Орошение почв

Из разобранного выше была видна роль и значение химического состава грунтовых вод в засолении почв. Изучение этого вопроса представляет большое практическое значение для районов с засушливым климатом.

В солевом режиме почв, помимо грунтовых вод, большое значение имеет солевой состав поливных вод искусственно орошаемых почв. Хотя для целей орошения применяются преимущественно пресные воды, но многолетнее употребление поливных вод может создавать, после их испарения, значительную аккумуляцию солей на орошаемых почвах. Например, по расчетам В. А. Ковда, количество солей, выносимых при современном заборе ирригационных вод ($1500 \cdot 10^6 \text{ м}^3$) на поливную часть Голодной степи, считая минерализацию воды Сыр-Дарьи 0,28 г/л, составляет ежегодно до 400 000 т, т. е. в среднем до 2 т на 1 га или 200 г/м².

Предел нормально допускаемого содержания солей в поливных водах, по В. А. Ковда, около 1 г/л. Наиболее крупные ирригационные системы Средней Азии и Закавказья имеют воду с минерализацией, не превышающей эту величину:

Сыр-Дарья, Аму-Дарья, Зеравшан, Сох и др. Но отсутствие пресных вод вынуждает во многих случаях применять оросительные воды и с большей минерализацией, как, например, воды р. Аракса (300—1400 мг/л), р. Шарибад-Дарьи (до 3 г/л), р. Атрек (1—9 г/л). Подобные величины минерализации поливных вод могут повлечь при соответствующих условиях засоление почв, снижение урожая и даже его гибель.

Скорость этого засоления будет определяться гидрогеологическими условиями орошаемой местности. В случае естественного дренажа, создающего отток концентрируемых вод с орошаемого района, или в случае глубокого залегания грунтовых вод значительное накопление солей не наблюдается, но при близких к поверхности грунтовых водах засоление будет протекать весьма интенсивно. В этом случае поливные воды еще больше повышают уровень грунтовых вод и усиливают их испаряемость, и в результате соли, вносимые с поливными водами, будут суммироваться с солями грунтовых вод, усиливая засоление почвы.

Наиболее вредным для посевов является накопление в почве ионов Na^+ , особенно при 1-м типе вод ($\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$). В этом случае в почве происходит содонакопление и повышение pH почвы, что крайне вредно отражается на растениях.

По Стеблеру, качество ирригационных вод характеризуется величиной щелочного коэффициента, вычисляемого для вод различного типа (стр. 74) по следующим формулам:

1) для 3-го типа

$$K_a = \frac{2040}{\text{Cl}'}$$

2) для 2-го типа

$$K_a = \frac{6620}{\text{Na}' + 2,6 \cdot \text{Cl}'}$$

3) для 1-го типа

$$K_a = \frac{662}{\text{Na}' - 0,32 \cdot \text{Cl}' - 0,43 \cdot \text{SO}_4''}$$

В зависимости от величины K_a оценивается качество поливной воды по нормам:

$$\begin{aligned} K_a > 18 & \text{— качество воды хорошее,} \\ K_a 18 - 6 & \text{— качество воды удовлетворительное,} \\ K_a 5,9 - 1,2 & \text{— качество воды неудовлетворительное,} \\ K_a < 1,2 & \text{— качество воды плохое.} \end{aligned}$$

Агрессивное действие воды на бетон

Под агрессивным действием воды подразумевается ее способность разрушать различные строительные материалы, воздействуя на них растворенными солями и газами или выщелачивая их составные части. Практическое значение агрессивного действия воды на бетонные сооружения настолько велико, что в настоящее время при строительстве более или менее значительных омываемых сооружений предварительно производится специальное гидрохимическое исследование водной среды. Изучение агрессивности и изыскание мер борьбы с ней получили развитие главным образом в последнее время, когда стало возможно объяснить многие стороны коррозии бетона на основе современных воззрений химии. Много сделал для изучения коррозии бетона акад. А. А. Байков.

По отношению к бетону различают несколько видов корродирующей способности воды: сульфатная, магниальная и карбонатная агрессии. Кроме того, в определенных условиях (при значительной водопроницаемости бетона) большое корродирующее действие на бетон оказывает выщелачивание водой не связанного с силикатами $\text{Ca}(\text{OH})_2$, особенно при значительном содержании в воде MgCl_2 , который, вступая в обменную реакцию с кристаллическим гидратом окиси кальция, вызывает образование хорошо растворимого хлористого кальция.

Сульфатная и магниевая агрессия воды сравнительно мало изучены, и теория их сводится к чисто эмпирическим выводам; что касается карбонатной агрессии, то в настоящее время имеется более или менее определенная теория воздействия воды на бетон, в зависимости от ее химического состава.

Сущность карбонатной агрессии заключается в растворении карбоната кальция соприкасающейся с ним водой. Практически значение этого обстоятельства очень велико, так как разрушение защитного слоя бетона из карбоната кальция, помимо непосредственного разрушения бетона, облегчает воде выщелачивание свободной извести, а также способствует образованию гипса и сульфата алюмината кальция.

Карбонатная агрессия протекает различно, в зависимости от величины минерализации данной воды, так как растворимость карбоната кальция обуславливается, с одной стороны, насыщенностью $\text{CO}_3^{''}$ в воде и, с другой, — соотношением между отдельными компонентами химического состава воды.

В воде с незначительной концентрацией растворенных солей довольно интенсивно идет процесс растворения CaCO_3 вследствие ненасыщенности воды Ca^{++} и $\text{CO}_3^{''}$. Прямое растворение CaCO_3 имеет место во всех случаях, когда в воде не достигнуто произведение активности:

$$f_{\text{Ca}^{++}} \cdot [\text{Ca}^{++}] \cdot f_{\text{CO}_3^{''}} [\text{CO}_3^{''}] = S,$$

где $f_{\text{Ca}^{++}}$ и $f_{\text{CO}_3^{''}}$ — коэффициенты активности соответствующих ионов (стр. 27).

Как это можно видеть из уравнения, особенно увеличивается растворение, а следовательно, и опасность коррозии в присутствии прочих ионов, уменьшающих коэффициент активности, что должно повлечь увеличение концентрации в растворе Ca^{++} и $\text{CO}_3^{''}$.

Хотя количество переходящего в раствор, при прямом растворении, CaCO_3 невелико, все же скорость процесса, особенно в проточной воде, заставляет считать подобные мягкие воды весьма опасными в отношении карбонатной агрессии бетона.

Дальнейший переход в раствор ионов после достижения насыщения возможен лишь при наличии в воде достаточного количества CO_2 , переводящего малорастворимый CaCO_3 в легко растворимый гидрокарбонат кальция. В мягких водах, наряду с прямым растворением CaCO_3 , может иметь место и этот процесс, что делает их особенно опасными для бетона.

В состоянии равновесия карбонатная система $\text{CO}_3^{''}$, HCO_3' и CO_2 (т. е. H_2CO_3) находится в определенных равновесных соотношениях, определяемых константами равновесия (стр. 41). Поэтому наличие в природной воде свободного CO_2 в количестве, избыточном над тем, которое соответствует равновесию при данном содержании HCO_3' , обуславливает способность данной воды растворять CaCO_3 . При этом не все количество избыточного CO_2 пойдет на реакцию с CaCO_3 , так как часть его остается в системе в виде CO_2 для уравнивания увеличивающегося в результате растворения содержания HCO_3' . Количество избыточного CO_2 , вступающего непосредственно в реакцию с CaCO_3 , называется агрессивной углекислотой.

Для рассмотрения условий, влияющих на растворимость CaCO_3 , комбинируя уравнения диссоциации угольной кислоты и произведение растворимости CaCO_3 (стр. 42), представим зависимость следующим образом:

$$\frac{f_{\text{HCO}_3'}^2 [\text{HCO}_3']^2 \cdot f_{\text{Ca}^{++}} [\text{Ca}^{++}]}{f_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_1 \cdot L}{K_2}.$$

Считая $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ практически равным единице и решая уравнение относительно H_2CO_3 , получим

$$\text{H}_2\text{CO}_3 = \frac{K_2}{K_1 \cdot L} f_{\text{Ca}^{++}} \cdot f_{\text{HCO}_3'}^2 \cdot [\text{HCO}_3']^2 \cdot [\text{Ca}^{++}].$$

Из полученного уравнения хорошо видна зависимость равновесного содержания H_2CO_3 от общей минерализации, с одной стороны, и от HCO_3' и Ca'' , — с другой. Очевидно, что при увеличении общей концентрации раствора возрастает ионная крепость и соответственно уменьшаются коэффициенты активности, следовательно из приведенного уравнения вытекает, что количество угольной кислоты, необходимое для равновесия, уменьшится. В результате этого в растворе увеличится содержание HCO_3' за счет растворения CaCO_3 . Поэтому присутствие в природной воде ионов усиливает агрессивные свойства воды, причем особенно опасны в этом отношении двухзарядные ионы (Mg'' , SO_4''), наиболее повышающие величину ионной крепости.

Кроме указанного влияния посторонних ионов на количество равновесной угольной кислоты, из приведенного уравнения следует, что повышение концентрации Ca'' уменьшает опасность коррозии, так как количество равновесной угольной кислоты при возрастающей насыщенности воды Ca'' увеличивается.

В естественных условиях при наличии агрессивных свойств редко наступает равновесие, поэтому необходимо учитывать и кинетику процесса. Реакция перехода CO_3'' в HCO_3' есть реакция второго порядка, поэтому, обозначая через $(\text{HCO}_3')_0$ и $(\text{HCO}_3')_t$ соответственные концентрации при наступившем равновесии и в начале реакции, имеем:

$$\frac{d(\text{HCO}_3')}{dt} = k \cdot ((\text{HCO}_3') - (\text{HCO}_3')_0)^2.$$

Увеличение содержания HCO_3' , т. е. $\text{HCO}_3' - (\text{HCO}_3')_0$ пропорционально наличию агрессивной угольной кислоты. Отсюда следует, что скорость растворения карбоната при различных концентрациях HCO_3' и CO_2 в какой-либо момент времени t пропорциональна второй степени количества агрессивной угольной кислоты, имеющейся в растворе в указанный момент. Это обстоятельство в практике имеет большое значение, так как в зависимости от того, имеется ли непрерывный подток агрессивной воды или водообмен затруднен (например, при фильтрации через грунт), скорость процесса будет различна. Благодаря тому что интенсивность агрессии возрастает пропорционально второй степени имеющейся в наличии агрессивной угольной кислоты, опасность коррозии в первом случае будет несравненно больше.

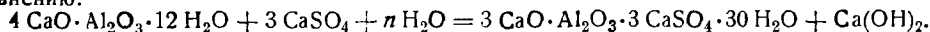
Из сказанного очевидно, что, помимо исследования химического состава, необходимо принимать во внимание и естественные условия, в которых находится корродируемый водой объект.

Сульфатная агрессия возникает от совершенно иных причин, и действие ее на бетон обуславливается реакцией SO_4'' воды с не связанным с силикатами в цементе свободным гидратом окиси кальция. Образующиеся в результате этого взаимодействия сульфаты, кристаллизуясь и увеличиваясь в объеме (в 2,5 раза), вызывают вспучивание и крошение бетона.

Особенно интенсивно протекает сульфатная агрессия, если перед этим имело место предварительное разрушение (агрессивной угольной кислотой) защитного слоя CaCO_3 , затруднявшего прямое взаимодействие воды с цементным камнем. Опасность сульфатной агрессии возникает только в воде, содержащей SO_4'' не менее 250 мг/л.

Особенно опасно образование двойной сернокислой соли алюминия и кальция, получившей название соли Деваля.¹ Образование ее идет интенсивно главным образом в воде, представляющей более или менее чистый раствор CaSO_4 ; присутствие же прочих солей затрудняет этот процесс. Присутствие Na' и Mg' , а также больших количеств Cl' мешает образованию сульфоалюмината кальция, и при значительном их содержании выделение кристаллов сульфоалюмината кальция мало вероятно. Кроме сульфоалюмината кальция, сульфатная агрессия выражается

¹ Образование соли Деваля обуславливается реакцией алюмината Ca с гипсом по уравнению:



в образовании гипса, выделение кристаллов которого наблюдается при содержании SO_4'' свыше 1000 мг/л. Сульфатная агрессия проявляется особенно сильно при меняющемся уровне воды, соприкасающейся с бетонным сооружением, так как это способствует кристаллизации солей в трещинах бетона.

Для качественного суждения о наличии агрессивных свойств воды в отношении бетона (на различных сортах цемента) можно пользоваться следующими указаниями, заимствованными из проекта ГОСТ на нормы агрессивности воды как среды для бетона, составленного в ВНИИГ им. Веденеева (1947 г.) (табл. 86, 87, 88 и 89).

Таблица 87

Значение коэффициентов a и b (см. табл. 86) для вычисления предельного содержания CO_2

Карбонатная жесткость в нем. град	Содержание $\text{Cl}' + \text{SO}_4''$, мг/л											
	0—200		200—400		400—600		600—800		800—1000		>1000	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
6	0,07	19	0,06	19	0,05	18	0,04	18	0,04	18	0,04	18
7	0,10	21	0,09	20	0,07	19	0,06	18	0,06	18	0,05	18
8	0,13	23	0,11	21	0,09	19	0,08	18	0,07	18	0,07	18
9	0,16	26	0,14	22	0,11	20	0,10	19	0,09	18	0,08	18
10	0,20	27	0,17	23	0,14	21	0,12	19	0,11	18	0,10	18
11	0,24	29	0,20	25	0,16	22	0,15	20	0,13	19	0,12	19
12	0,28	32	0,24	27	0,19	23	0,17	21	0,16	20	0,14	20
13	0,32	34	0,28	28	0,23	24	0,20	22	0,19	21	0,17	21
14	0,36	36	0,32	30	0,25	26	0,23	23	0,21	22	0,19	22
15	0,40	38	0,37	31	0,29	27	0,26	24	0,25	23	0,22	23
16	0,44	41	0,37	33	0,32	28	0,29	25	0,27	24	0,25	24
17	0,48	43	0,40	35	0,36	30	0,33	26	0,30	25	0,28	25
18	0,54	46	0,43	38	0,40	32	0,36	28	0,33	27	0,31	27
19	0,61	48	0,47	39	0,45	34	0,41	30	0,37	29	0,34	28
20	0,67	51	0,49	41	0,48	35	0,45	31	0,41	30	0,38	29
21	0,74	53	0,60	43	0,53	37	0,48	33	0,45	31	0,41	31
22	0,81	55	0,65	45	0,58	38	0,53	34	0,49	33	0,44	32
23	0,89	58	0,70	47	0,62	40	0,58	35	0,53	34	0,48	33
24	0,96	60	0,77	49	0,68	43	0,63	37	0,58	36	0,52	35
25	1,04	63	0,81	51	0,73	44	0,67	39	0,61	38	0,56	37

Таблица 88

Допустимая концентрация SO_4'' для портланд-цемента в зависимости от концентрации Cl'

Концентрация Cl' , мг/л	Допускается содержание SO_4'' не более, мг/л
0—3 000	250
3 000—5 000	500
свыше 5 000	1 000

Допустимая концентрация Mg^{++} в зависимости от концентрации SO_4^{--}

Концентрация SO_4^{--} , мг/л	Допускается содержание Mg^{++} не более, мг/л
0—1 000	5 000
1 000—2 000	3 000
2 000—3 000	2 000
3 000—4 000	1 000

Примечание. При пользовании табл. 89 следует принимать во внимание требования к допустимому пределу содержания в воде SO_4^{--} , устанавливаемому табл. 86.

В соответствии с этими требованиями к портланд-цементу относится только первая строка, а к пуццолановому портланд-цементу и песчано-пуццолановому портланд-цементу построечного изготовления — первые две строки табл. 89.

Биологические процессы

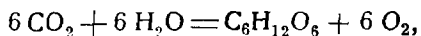
Биологические процессы, протекающие в водоеме, как было видно выше, тесно связаны с химическим составом его воды. Поэтому возможность существования организмов и их развитие зависят от химического состава воды. В зависимости от величины минерализации воды, являющейся средой для организмов, последние делятся на стеногалинные (которые могут жить только в определенных условиях минерализации воды) и евригалинные (способные переносить значительные изменения солености). В частности рыбы подразделяются на пресноводные и морские. Высокие концентрации солей действуют губительно на рыб, они не обитают в соляных озерах и, попадая, например, в засоленные лиманы и заливы, как Карабогаз-гол, массами гибнут. Наивысший предел солености, при которой встречались рыбы, составлял около 60‰. Не меньшее значение для рыб имеет содержание в воде растворенного O_2 . Некоторые рыбы очень требовательны в отношении режима O_2 , и, например, для форелей требуется содержание около 8—12 мг O_2 /л. Для прудовых рыб (караси, карпы, лещи и др.) содержание O_2 может быть 6—8 мг/л. При понижении O_2 до 3 мг/л рыбы стремятся уйти из данной зоны. Понижение до 1 мг O_2 /л вызывает гибель (заморы) рыбы. Это явление нередко наблюдается в мелких прудах и озерах подо льдом при интенсивных окислительных процессах, происходящих в воде и иловых толщах. Имеет это место при сильном грунтовом и болотном питании лишенной O_2 водой в реках в зимний период. Заморы по этим причинам систематически происходят даже на таких больших реках, как Волга и Обь (на участке от устья р. Томи до устья р. Иртыша).

Тесная связь, существующая между химическим составом воды и развитием органической жизни, намечает пути использования данных по химическому составу воды для подсчета первичной биологической продуктивности (фитопланктона) водоема, от которой зависит возможность развития и более высоких форм водных организмов. Понятие первичной продуктивности может быть до некоторой степени сравнимо с урожайностью на полях, и оно определяется количеством воссоздаваемого за определенный промежуток времени фитопланктона на единицу поверхности водоема (в килограммах, тоннах или калориях аккумулируемой энергии).

Знание потенциальной продуктивности вод отдельных водоемов или районов моря и знание возможных колебаний ее в отдельные сезоны года позволяет подвести под рыбоводство научный фундамент для его рационального развития.

Для подсчета продукции на основе химических данных существуют несколько способов. Метод Пюттера, часто применяемый многими исследователями, основан на сравнении содержания растворенного O_2 в светлых и темных склянках с исследуемой водой, выдерживаемых определенный промежуток времени. В светлых склянках протекают процессы продуцирования и потребления O_2 , в то время как в тем-

ных только потребления. Разность в содержании O_2 даст величину O_2 , выделенную в процессе жизнедеятельности организмов через определенный промежуток времени. Если учесть, что фотосинтез протекает по суммарной реакции:



то можно подсчитать, что 1 мг продуцированного O_2 соответствует 0,94 мг глюкозы. Отсюда, зная состав тех или иных организмов, можно подойти к определению веса образовавшегося органического вещества.

К более естественным условиям отнесен другой метод подсчета С. В. Бруевича, основанный на расчете продуцированного O_2 по разности между максимальным и минимальным содержанием O_2 в течение суток непосредственно в водоеме. Для большей точности еще определяется величина потребления O_2 , что можно сделать по уменьшению O_2 в темное время суток (разница между содержанием O_2 после заката и перед восходом солнца, деленная на число часов, дает величину часового потребления O_2). Вся суточная продукция выразится:

$$P_{O_2} = \Delta O_{2\max} + K \cdot \Delta O_{2n} \cdot \frac{n}{24 - n},$$

где $\Delta O_{2\max}$ — разница между максимальным и минимальным содержанием O_2 в течение суток; ΔO_{2n} — убыль O_2 за ночь; n — продолжительность дня в часах; K — коэффициент, равный отношению продолжительности времени от восхода солнца до последующего максимума, который принимается равным 0,85.

Недостаток этого метода заключается во влиянии динамических явлений в водоеме, а также в возможности влияния эвазии и инвазии.

Первичная продуктивность, выраженная в глюкозе, определяется величинами от десятых до нескольких миллиграмм на литр. Для Каспийского моря максимальная продуктивность равна, по С. В. Бруевичу, 3,65 мг/м².

Подсчитывают первичную продуктивность водоема и по количеству питательных солей, использованных фитопланктоном в течение вегетационного периода. Аткинс и Купер для Ламанша и Крепс и Вержбинская для Баренцова моря основывают расчет на разности фосфатов и некоторых других ингредиентов в столбе воды определенного сечения до начала вегетации и в период ее прекращения. Крепс и Вержбинская учитывают регенерацию, считая ее равной 60% от увеличившегося количества форм в толще воды, происшедшей в течение такого же периода времени, но после конца вегетации. Еще более детализирует этот метод П. П. Воронков, учитывающий регенерацию не только до и после вегетации, но и более частыми наблюдениями в течение ее периода.

Уравнения баланса питательных солей имеет вид:

$$V + E = K + R,$$

где V — первичный запас, E — количество регенирированных солей, K — потребленное организмами, R — остаток.

Поисковое значение

Тесная связь, существующая между химическим составом воды и породами, с которыми она соприкасается, позволяет наметить использование химического состава воды как средства для поисков полезных ископаемых. В природных условиях сплошь и рядом может случаться так, что воды, встречая в близких к поверхности слоях рудную залежь, растворяют в той или иной мере составляющие ее компоненты и благодаря этому при выходе затем на поверхность содержат ионы металлов. Выше уже приводились примеры подобных вод, содержащих Al^{+++} , Fe^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} , Mn^{++} (стр. 160). Исследуя содержание металлов в воде реки и выше, можно наметить „очаги“ распространения металлов и соответственно рудные месторождения. Современные методы анализа, особенно полярографический метод, позво-

ляют определить металлы при весьма незначительном их содержании. Как пример различного содержания тяжелых металлов (Cu^{++} , Zn^{++} , Cd^{++} , Pb^{++} , Co^{++}) в воде района полиметаллических месторождений можно привести наблюдения Е. А. Сергеева на Алтае в районе бассейна Заводинской речки (табл. 90). Из этих данных ясно видно, как обогащаются воды реки металлами под влиянием впадающих в них притоков. Благоприятными условиями для проведения подобных поисков будут: наличие окислительной зоны в сфере залежей, расчлененный рельеф местности и соответствующие гидрогеологические условия.

Таблица 90

Содержание тяжелых металлов в некоторых речных водах Заводинского района
(Алтай) (по Е. А. Сергееву)

Место	pH	Металлы, мг/л
р. Бухтарма	7—7,2	<0,02
Устье Заводинской речки	7—7,2	0,07
Ручей, вытекающий из района горных выработок	6,8	1,5
Верховья Заводинской речки	7—7,2	0,03
Ручей, вытекающий из района горных выработок	6,8	2,85

Автором, при изучении золотосодержания в водах бассейна (Дальний Восток) в 1935 г., найдено повышенное содержание золота в воде ряда приисков. При среднем содержании в водах данного района около 0,01 мг $\text{Au}/\text{л}$, в отдельных случаях в районах приисков наблюдалось до 0,06—0,1 мг $\text{Au}/\text{л}$.

Широкое применение начинает находить гидрохимический метод разведки нефтеносности, основанный на специфических чертах химического состава подземных вод.

По В. А. Сулину, к первой группе прямых показателей следует отнести присутствие нафтеновых кислот (одноосновные карбоновые кислоты типа $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$) и иода. Нафтеновые кислоты поступают в воду непосредственно из нефти, поэтому их присутствие является характерным показателем нефтеносности. Содержание нафтеновых кислот далеко не одинаково в водах нефтяных месторождений, так как их растворимость зависит от химического состава воды. Воды третьего типа с высокой минерализацией содержат небольшие количества нафтеновых кислот, а иногда и, вообще, не содержат их (например, в водах Второго Баку меньше 0,1 мг-экв). Воды первого типа ($\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) наиболее богаты ими, и содержание нафтеновых кислот в них часто достигает нескольких десятков мг-экв.

Присутствие в воде иода в повышенных количествах также является наиболее характерным показателем нефтеносности, причем минимальное содержание его составляет все же 5—10 мг/л (Эмба, Бугуруслан), наибольшее — до 100—120 мг/л (Верхне-Чусовской район). Появление иода, повидимому, связано с происхождением нефти.

Вторую группу показателей нефтеносности составляет химический тип воды и наличие процессов десульфатации. Эти характеристики хотя и не связаны своим происхождением непосредственно с нефтью, но косвенно указывают на условия, свойственные ее залеганию, т. е. на закрытую структуру водоносных пластов (стр. 149).

Третью группу показателей составляют элементы, тоже непосредственно не связанные с нефтью, но высокое содержание которых характерно для вод нефтеносных месторождений (Br^- , B , Ba^{++} , Sr^{++}). Отдельно эти элементы ничего не говорят за нефтеносность района, но в комплексе с остальными показателями они являются хорошими дополнительными показателями. К этим же показателям надо отнести и наличие газообразных тяжелых углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А. Термальный источник Абаканский Аржай. Изв. ГГИ, № 47, 1932.
- Алекин О. А. Горные озера в окрестностях Телецкого озера. Иссл. озер СССР, вып. 3, 1933.
- Алекин О. А. К изучению суточных изменений температуры воды и кислорода в Телецком озере. Иссл. озер СССР, вып. 7, 1934.
- Алекин О. А. Озера Катунских Альп. Иссл. озер СССР, вып. 8, 1936.
- Алекин О. А. Содержание золота в водах бассейна Тр. НИГРИ золота, вып. 10, М., 1938.
- Алекин О. А. Программа по гидрохимии (для гидрологической специальности). Лен. гос. универ., Географ. фак. Программа III курса на 1940/41 учебн. год, Л., 1940.
- Алекин О. А. Золото в морской воде и метод его определения. Тр. НИУ ГМС, серия V, вып. 2. Гидрометеиздат, Л., 1941.
- Алекин О. А. К вопросу о химической классификации природных вод. Тр. НИУ ГУГМС, серия IV, вып. 32, Гидрометеиздат, Л., 1946.
- Алекин О. А. Гидрохимическая классификация рек СССР. Тр. ГГИ, вып. 4, 1948.
- Алекин О. А. К вопросу о происхождении солевого состава воды Аральского моря. „Метеорология и гидрология“, № 4, 1947.
- Александров В. А. Классификация минеральных вод, Гос. центр. инст. курорт., Основы курортологии, т. I, М., 1932.
- Ауэрбах Ф. Семь аномалий воды. Петроград, 1919.
- Бадер Ф. Соленые озера Джаксы-Клыч и Чумыш-Куль. Иссл. озер СССР, вып. 6, 1934.
- Бадер Ф. Ф. Состав воды Аральского моря. Иссл. озер СССР, вып. 6, 1934.
- Баярунас Э. В. К вопросу об определении хлорного коэффициента в воде Черного моря. Гидрохимические материалы. Новочеркасск, 1932.
- Белюсов В. В. Очерки геохимии природных газов. Л., 1937.
- Берг Л. С. Гидрологические исследования на Иссык-куле в 1928 г. Изв. ГГИ, 1930, № 28.
- Блинов Л. К. К вопросу о происхождении солевого состава морской воды. „Метеорология и гидрология“, 1946, № 4.
- Блинов Л. К. О некоторой зависимости минерального состава речной воды от гидрологических факторов. Метеорология и гидрология, 1946, № 6. Гидрометеиздат.
- Боровик-Романова Т. Ф. Рубидий в биосфере. Труды лабор. геохим. проблем им. Вернадского, т. VIII, 1945.
- Бочков Н. М. Водная среда и измерение качества при регулировании стока как фактор водохозяйственного расчета. Труды первого совещ. по регулир. стока. Ак. Наук СССР, М.-Л., 1946.
- Бруевич С. В. Методика химической океанографии. М.-Л., 1933.
- Бруевич С. В. Определение продукции органического вещества в море. Сборн., посв. акад. Вернадскому. Изд. Ак. Наук СССР, 1936.
- Бруевич С. В. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.-Л., 1937.
- Бруевич С. В. Гидрохимический облик Каспийского моря в 1938 г. Труды по компл. изуч. Касп. моря, вып. 14, 1941.
- Бруевич С. В. и др. О влиянии донных отложений на химизм пресных водоемов. Гидрохим. матер. т. XI, 1939.
- Бруевич С. В. Химия речного стока в Каспийском море. Труды по компл. изуч. Касп. моря, 1941, вып. 14.
- Бруевич С. В. и Деменченко С. К. Инструкция по производству химических исследований морской воды. Аркт. н.-и. инст., М., 1944.
- Бруевич С. В. Изменение в характере осадкообразования на Каспийском море в историческое время. ДАН СССР, нов. сер., т. 1, 2, № 8, 1946.
- Бруевич С. В. Карбонаты в осадках Каспийского моря. ДАН СССР, т. 53, № 9, 1946.
- Бурксер Е. С. Радиоактивность минеральных вод и лечебных грязей. Гос. Центр. инст. курорт. Основы курортологии, т. I, М., 1932.
- Бунеев А. Н. К вопросу о происхождении основных типов минерализованных вод в осадочных породах. ДАН СССР, т. 45, № 6, 1944.
- Вант-Гофф. Исследования условий образования океанических соляных отложений. 1936.
- Валяшко М. Г. Методы физико-химического изучения минеральных озер. Методика комплексного изучения минеральных озер. Л.-М., 1935.
- Валяшко М. Г. К познанию основных физико-химических закономерностей в развитии соляных озер. Журн. прикл. хим., XII, 7, 955—66, 1939.
- Васильев В. С. и Кондратьева М. Г. Кислые источники Ознок, Саратова и некоторых других районов Нижней Волги. Тр. н.-и. инст. геол. Саратов. гос. ун-в. им. Чернышевского, т. II, вып. 2—3, Саратов, 1938.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод, ч. I, вып. III. ОНТИ, Химтеорет, Л., 1936.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. 1927.
- Вернадский В. И. Опыт описательной минералогии. Вып. II. Сероводород и сернистые металлы.

- Верещагин Г. Ю. Кислород, растворенный в природных водах. Гидрохим. материалы, т. VI, 1930.
- Верещагин Г. Ю. Суточный ход некоторых гидрологических элементов на Байкале и его лимнологическое значение. Труды Байк. лимн. ст., т. II.
- Винберг Г. Г. К вопросу о минимальном минимуме кислорода. Труды лимн. ст. в Косине, вып. 18, 1934.
- Винберг Г. Г. и Иванова А. И. Опыт изучения фотосинтеза и дыхания водной массы озера. К вопросу о балансе орган. веществ (Сообщение II). Тр. лимн. ст. в Косине, вып. 20, 1935.
- Винберг Г. Г. и Яровицина Л. И. Суточные колебания растворенного кислорода как метод измерения величины первичной продукции водоемов. Тр. лимн. ст. в Косине, вып. 22, 1939.
- Винберг Г. Г. и Кузнецова З. И. Наблюдения над фотосинтезом и дыханием водной массы глубокого озера. К вопросу о балансе органического вещества (Сообщение V). Тр. лимн. ст. в Косине, вып. 22, 1939.
- Винберг Г. Г. Опыт изучения фотосинтеза и дыхания в водной массе озера. К вопросу о балансе орган. веществ (Сообщение I). Тр. лимн. ст. в Косине, вып. 18, 1934.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных химических элементов. Успехи химии, т. XIII, вып. 1, 1944.
- Витынь Я. Количества Si и SO_3 , поступающие в почву с атмосферными осадками. Журн. опытно-агрономии, кн. 1, стр. 20—32, 1911.
- Воронков П. П. и Алексин О. А. О значении гидрохимии для гидрологии и задач гидрохимической лаборатории ГГИ. Сборник Гос. гидролог. инст., № 1, Гидрометеониздат, Л.-М., 1938.
- Воронков П. П. и Алексин О. А. Развитие гидрохимии за последние десятилетия и роль Государственного гидрологического института. Тр. НИУ ГУГМС, серия V, вып. 2, Гидрометеониздат, Л., 1946.
- Воронков П. П. Гидрохимический режим залива Петр Великий Японского моря. Тр. НИУ ГУГМС, серия V, вып. 2, Л.-М., 1941.
- Воронков П. П. Подсчет первичной продукции моря методом баланса питательных солей. Тр. НИУ ГУГМС, серия V, вып. 2, Л.-М., 1941.
- Воронков П. П. Суточные колебания гидрохимических ингредиентов в прибрежных водах залива Петр Великий Японского моря. Тр. НИУ ГУГМС, серия V, вып. 2, Л.-М., 1941.
- Гедройн К. К. Учение о поглотительной способности почв. Изд. III. Сельколхозгиз, М., 1932.
- Герасимов И. П. и Иванова Е. Н. О географических типах солевого баланса и формах солеобмена в коре выветривания. Проблемы физ. геогр., вып. 3, 1936.
- Гортиков В. М. и Соловьева Н. Ф. Щелочность природных вод. Тр. Гос. гидролог. инст., вып. 3, М.-Л., 1936.
- Граждан П. Е. О нормах минерализации воды. Известия Туркменского филиала Ак. Наук СССР, № 3/4, 1945.
- Гуревич М. И. К гидрохимии северо-западной части оз. Балхаш. Иссл. озер СССР, вып. 6, 1934.
- Данильченко П. Т. и Чигирин Н. И. К вопросу о происхождении сероводорода в Черном море. Тр. особой зоологическ. лабор. Биолог. ст. Ак. Наук, серия 11, № 5—10, 1926.
- Данилова В. В. К геохимии рассеянного фтора. Труды Биогеохимической лабор. Ак. Наук СССР, VII, 1944.
- Дзенс-Литовский А. И. и Валяшко М. Г. Методика комплексного изучения минеральных озер. ОНТИ НКГП, 1935.
- Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера СССР, их типы и географическое размещение. „Природа“, 12, 1938.
- Дзенс-Литовский А. И. Природные минеральные воды СССР. Наша страна, 4—5, 1940.
- Дзенс-Литовский А. И. Природные минеральные воды СССР. „Наука и жизнь“, № 11/12 (31—34), М., 1944.
- Дзенс-Литовский А. И. Происхождение, формирование и миграция природных рассолов и вод соляных месторождений СССР. ДАН СССР, нов. сер., т. 46, № 6 (266—269), М.-Л., 1945.
- Дзенс-Литовский А. И. История геологического изучения минеральных озер СССР. „Природа“, № 9, 1945.
- Дзенс-Литовский А. И., Толстихин Н. И. Краткая пояснительная записка к схематической карте природных минеральных вод СССР. Гос. изд. геолог. лит., М.-Л., 1946.
- Домрачев П. П. Гидрологический очерк озера Ильмень. Матер. по иссл. р. Волхова и его басс., вып. X, 1926.
- Долгов Г. И. О неоднородности воды в реке. Русск. гидробиол. журн., № 3—4, 1928.
- Добротворский С. В. и Вавилов П. Б. К вопросу о выносе солей на сушу с брызгами морской воды. Изв. Ак. Наук СССР, № 1, 1938.

- Драгомиров М. А. Содержание иода в питьевых водах. Тр. Биогеохимической лабор. Ак. Наук СССР, VII* (5—18), 1944.
- Драчев С. М. Процессы самоочищения в сильно загрязненных реках с малым расходом. Водоснабжение и сан. техника, № 7, 1940.
- Егоров В. С. Сравнительная характеристика Карабогаз-гола и Большого соленого озера в штате Юта США. Сульфит натрия в СССР, Ак. Наук СССР, М.-Л., 1946.
- Зайков Б. Д. Средний сток и его распространение в году на территории СССР. Труды НИУ ГУГМС, серия IV, вып. 24, 1946.
- Зубов Н. Н. и Чигири Н. И. Океанологические таблицы. Гидрометеиздат, М., 1940.
- Зубов Н. Н. Морские воды и льды. Гидрометеиздат, 1938.
- Иванова Е. Н. Почвы и соленакпления в озерах ленточных боров. Кулундинская экспедиция Ак. Наук СССР, ч. III, 1935.
- Ивлев В. С. Материалы по изучению баланса вещества в озере. Баланс железа. Труды лимн. ст. в Косине, вып. 21, 1937.
- Игнатович Н. К. О закономерностях распределения и формирования подземных вод. ДАН СССР, т. XLV, 45, № 3, 1944.
- Игнатович Н. К. К вопросу о гидрогеологических условиях формирования и сохранения нефтяных залежей. ДАН СССР, т. 46, № 5, 1945.
- Инструкция для гидрохимических определений в море. Пищепромиздат. М.-Л., 1938.
- Исаченко Б. Л. Хлористые, сульфатные и содовые озера Кулундинской степи и биогенные процессы в них. Кулундинская эксп. Ак. Наук СССР, ч. 1, 1934.
- Каменецкий С. А. Рахмаиовские ключи. Зап. Гос. гидролог. инст., т. XIV, 1935.
- Кашинский П. А. и Губарева Е. Опыты по применению некоторых методов определения солевых примесей в воде. Гидрохим. материалы, т. VI, 1936.
- Карстеис Э. Э. Материалы по химическому составу минеральных источников Сев. Кавказа. Матер. по общ. и прикл. геол. вып. 33, 1926.
- Карстеис Э. Э. Физика и химия минеральных вод. Основы курортологии, Госмедиздат, т. I, 1932.
- Каблуков И. Е. Исследования Вант-Гоффа и его сотрудников над условиями образования Страсбургских соляных залежей. Изв. Инст. физ.-хим. ан. Ак. Наук СССР, т. III, в. 2, 1927.
- Книпович Н. М. Гидрология морей и солоноватых вод. М.-Л., 1938.
- Косович И. О. О круговороте серы и хлора на земном шаре. Бюро по земледелию и почвоведению, 1913.
- Ковда В. А. Солончаки и солонцы. Ак. Наук СССР, 1937.
- Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, ч. 1, Ак. Наук СССР, М.-Л., 1946.
- Коншин В. Д. Метаморфизация воды озера Балхаш. ДАН СССР, нов. сер., т. 48, № 5, М., 1945.
- Куриakov Н. С. и Николаев В. И. Соляные равновесия при испарении морской воды. Изв. Инст. физ.-хим. анализа Ак. Наук СССР, т. IV, в. 2, 1930.
- Куриakov Н. С. и Ронкии Б. Л. Озеро Эльтон. Изв. Инст. физ.-хим. анализа Ак. Наук СССР, т. VI, 1933.
- Куриakov Н. С., Кузнецов Б. Г., Дзеис-Литовский А. И. и Равич М. И. Соляные озера Крыма. Ак. Наук СССР, 1936.
- Кузнецов С. И. Сравнительное изучение азотного, фосфорного и кислородного режима Глубокого и Белого озер. Труды лимн. ст. в Косине, вып. 17, 1934.
- Кузнецов С. И. Определение интенсивности поглощения кислорода из водной массы озера за счет бактериальных процессов. Труды лимн. ст. в Косине, вып. 22, 1939.
- Курлов М. Г. Классификация сибирских целебных минеральных вод. Изд. Физ. терапевт. инст. в Томске, 1928.
- Лапшин М. И. и Строганов С. Н. Химия и микробиология питьевых и сточных вод. Госстройиздат, М.-Л., 1938.
- Левченко В. М. Карбонатное равновесие в минеральных водах. Тр. 1 Всесоюз. конф. по физ.-хим. анализу Ак. Наук СССР, вып. X, 1933.
- Левченко В. М. Минеральные источники и грязевые озера Тувинской народной республики. Зап. Гос. гидролог. инст., т. XIV, 1935.
- Левченко В. М. Химический состав термальных источников Абастумана. Гидрохим. материалы, т. XI, 1939.
- Левченко В. М. Геохимическая характеристика минеральных вод Северного Урала. Гидрохим. материалы, т. XI, 1939.
- Лепнева С. Г. Термизм, прозрачность, цвет и химизм воды Телецкого озера. Иссл. озер СССР, вып. V.
- Львович М. И. Элементы водного режима рек земного шара. Труды НИУ ГУГМС, т. IV, в. 18, Гидрометеиздат, 1945.
- Лятти С. Я. Гидрохимический очерк озера Севан. Материалы по иссл. оз. Севан и его бассейна, ч. IV, вып. 2, Л., 1932.
- Матвеев В. П. Гидрологические и гидрохимические исследования на озере Иссык-Куль в 1928 г. Матер. Компл. эксп. иссл. Ак. Наук СССР, вып. 11, 1930.
- Матвеев В. П. Данные по распределению кислорода и хлора в озере Иссык-Куль. Изв. ГГИ, № 24, 1929.

- Матвеев В. П. Гидрологические исследования на озере Иссык-куль 1932 г. Тр. Киргизск. компл. эксп. Ак. Наук СССР, т. III, вып. 2, 1935.
- Максимович Г. К. Методы графического изображения анализов воды. Баку, 1932.
- Максимович Г. А. Гидрохимические фации речных вод и их зональность. ДАН СССР, XXXVII, № 5—6, 1942.
- Максимович А. К характеристике гидрохимических фаций пластовых вод стратиферы. ДАН СССР, нов. сер., т. 45, № 6 (268—271), 1944.
- Макаров С. З. Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи. Кулундинская эксп. Ак. Наук СССР, ч. II, 1935.
- Макаров С. З. и Дружинин И. Г. Озеро Эбейты. Изв. сект. физ.-хим. анализа, т. IX, 1936.
- Макарова К. А. Динамика кальция, магния и сухого остатка р. Волги. Труды ГГИ, вып. 3, М.-Л., 1936.
- Максимович Г. А. Гидрохимические фации вод озер (и морей). Изв. Ак. Наук СССР, серия геогр., т. VIII, № 4, 1944.
- Малюга Д. П. К содержанию меди, никеля, кобальта и других элементов семейства железа в пригодных водах. ДАН СССР, нов. сер., т. 48, № 2, 1943.
- Менделеев И. Д. Тяжелая вода в природе с географической точки зрения. Изв. Гос. географ. общ., т. 68, вып. 5, 627—639, 1936.
- Мусина А. А. Характер сезонного колебания органического фосфора в водах Канда-лакшского залива Белого моря. Тр. НИУ ГУГМС, сер. V, вып. 2, Л.-М., 1941.
- Мусина А. А. и Микей Н. И. Хлорный коэффициент для воды Каспийского моря. Тр. НИУ ГМС, сер. V, вып. 2, Л.-М., 1941.
- Некрасов Б. В. Курс общей химии. ОНТИ, 1937.
- Николаев В. И. Соляные проблемы в СССР и физ.-хим. анализ. Ак. Наук, 1931.
- Николаев В. И. и Фрадкина Х. Г. Изотермические (35°) пути кристаллизации солей при испарении воды Аральского моря. ДАН СССР, нов. сер., т. 49, № 8, 595—97, 1945.
- Никольский Б. П., Гортиков и др. К вопросу о формах слабых кислот в щелочных термах. Труды Гос. центр. инст. курорт., т. V, 1934.
- Никольский Б. П. и Парамониова В. И. Обменная способность и условная емкость обмена почв. Уч. зап. ЛГУ., № 79, сер. хим., в. 7, 1945.
- Овчинников А. М. Основные закономерности распространения минеральных вод на территории Советского Союза. Вопросы курортологии, № 5, 1939.
- Огиевский А. В. Гидрология суши. ОНТИ НКТП, М.-Л., 1936.
- Огильви А. Н. О происхождении минеральных источников и об их каптаже. Основы курортологии, т. I, Госмедиздат, М., 1932.
- Озеров С. А. Волга, Ока и Москва-река как источники водоснабжения г. Москвы. Труды Ком. по изыск. нов. ист. водосн. г. Москвы, вып. 4.
- Орлов И. Е. Действие агрессивных вод на бетон и количественные показатели агрессивности. Труды Конф. по коррозии бет. на, Ак. Наук СССР, 1937.
- Палей П. Н. Сульфидно-карбонатное равновесие в минеральных водах. Изв. сект. физ.-хим. анализа. Ак. Наук СССР, т. 9, 1936.
- Петров А. В. Химические исследования минеральных вод Старорусского курорта 1828—1928. Труды Гос. центр. инст. курорт., т. III, Госмедиздат, 1930.
- Пиварелис В. П. Естественный химизм воды потоков как мера их расходов воды. Тр. Центр. инст. эксп. гидр. и метеор., № 2, 1935.
- Полюнов Б. Б. Кора выветривания, 1934.
- Приклонский В. А. Изучение физических свойств и химического состава подземных вод. Материалы по методике гидрологических исследований, вып. 3, 1935.
- Россолимо Л. Гидрологические наблюдения на Белом озере в Косине весной 1929. Труды лимн. ст. в Косине, 10, 1929.
- Россолимо Л. Явление газоотделения на Белом озере в Косине. Тр. лимн. ст. в Косине, вып. 15, 1932.
- Россолимо Л. и Кузнецова З. Донное газоотделение как фактор кислородного режима озер. Труды лимн. ст. в Косине, вып. 17, 1934.
- Роджерс. Химические соотношения вод нефтяных месторождений 1924.
- Руководство по химическому анализу вод суши (составлено О. А. Алекиным) Гидрометеоздат, М.-Л., 1941.
- Руководство по химическому анализу морских вод (составлено П. П. Воронковым, А. А. Мусиной и А. И. Свисташевым). Гидрометеоздат, Л.-М., 1941.
- Рубенчик Л. И. Геологическая деятельность сульфатредуцирующих бактерий. „Природы“, № 10, 1946.
- Рыковсков А. Е. и Населенко Н. П. К вопросу о геохимии Кучукского озера. Труды I совещания химиков ГГУ, М.-Л., 1931.
- Саваренский Ф. П. Гидрогеология. ОНТИ, 1935.
- Селиванов Л. С. Геохимия и биогеохимия рассеянного брома. IV. Бром в пресных водах, почвах и торфях. Труды Биогеохим. лабор. Ак. Наук СССР, VII (55—75), 1944.
- Семихатов А. Н. Подземные воды СССР. Горно геол. нефт. издат. 1934.
- Семенченко В. К. Что такое растворы. ГХТИ, М.-Л., 1932.

- Сергеев М. В. Минеральные воды Госмедиздат, М.-Л., 1931.
- Сергеев Е. А. Исследование вод как средство поисков полиметаллических месторождений. Разведка недр. М.-Л., 1946
- Скопинцев Б. А. Гидрохимическая характеристика р Москвы от г Звенигорода до г. Коломны в августе 1934 г. Гидрохимические материалы, т XI, Ростов-на-Дону, 1939
- Славянов Н. Н. Эквивалентная форма выражения анализов воды и ее применение. Материалы по общ и прикл. геологии, вып 97, 1929.
- Славянов Н. Н. и Смирнов В. С. Минеральные источники и лечебные грязи. Справ. по полезн. ископ. Ленинградской обл. Изд Геол Разв., Тр., стр. 308—322, 1933
- Спенглер О. А. Краткий курс гидрологии суши с основами гидрометрии. М., 1935
- Справочник по водным ресурсам СССР Т XVI. Лено-Енисейский район, вып. 1 Л., 1936.
- Строганов С. Н. Загрязнение и самоочищение водоемов. М., 1939
- Стандартные методы химического бактериологического исследования воды. Московский и санитарный инст. им. Эрисмана, М., 1940
- Сулин В. А. Воды нефтеносных месторождений СССР. ОНТИ НКТП, М.-Л., 1935.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, М.-Л., 1946
- Схематическая карта природных минеральных вод СССР. Под редакцией А. И. Дзенс-Литовского и Н. И. Толстихина. Гос изд геол. лит., М.-Л., 1946
- Тейс Р. В. Изотопный состав дождевых вод ДАН СССР, нов. сер., т. XXIII, № 7, 1939
- Толстихин Н. И. Провинции минеральных вод СССР. Проблемы совр. геологии, № 3, 1938.
- Толстихин Н. И. К вопросу о графическом изображении анализов воды. Опробование месторождений полезных ископаемых Л., 1931
- Толстихин Н. И. К вопросу о провинциях минеральных вод СССР. Записки Ленингр. горн. ин-та, т. XII, вып. 2, 1939.
- Трусов Г. М. Оценка питьевой, промышленной и хозяйственной воды. Ростов-на-Дону, 1936
- Трифонов А. О неоднородности воды р. Камы ниже устья р. Чусовой. Изв. Биолог. ин-та и биол. ст. при Перм. гос. университете, т. VI, вып. 6, 1926
- Тюрин И. В. Органические вещества почв. Сельхозгиз, Л., 1937.
- Уклонский А. С. Принцип геохимической характеристики естественных вод. Вестник ирригации, № 6, 1925
- Ферсман А. Е. Геохимия, т. I и II. ОНТИ, Л., 1934
- Фрицман Э. Х. Природа воды. Тяжелая вода. Л., 1935
- Форш Б. Н. К познанию химизма р. Ангара на участке от Байкала до Иркутска. Труды Байкальской лимн. ст., т. III, 1932
- Чигирин Н. И. Коцентрация водородных ионов, щелочность и свободная углекислота в Черном море. Труды 2-го Всес. гидрол. съезда в 1928 г., ч. 3, Л., 1930.
- Харвей Х. В. Биохимия и физика моря. Ак. Наук СССР, 1933.
- Хлопин Г. В. Химические и микробиологические методы санитарных исследований питьевых и сточных вод. Т. I, 1930
- Черновская Е. Н. Изменение химического состава проб воды при их хранении. Труды НИУ ГИГМС, серия IV, вып. 32, Л., 1946.
- Шкроб М. С. Современные методы водоподготовки и обработки котловой воды. Госэнергоиздат, 1947
- Штильмарк В. В. Краткий очерк гидрохимических полей минеральных вод Европейской части СССР. Труды Горьковского физ. терапевт. ин-та, вып. II, Горький, 1938.
- Штумпер Р. Вода для питания паровых котлов. ОНТИ, 1935.
- Щербаков А. П. О поглощении кислорода некоторыми планктонными ракообразными. Труды лимн. ст. в Косине, вып. 19, 1935
- Щербаков А. П. Зимний кислородный режим р. Мологи в связи с заморами 1939—40 гг. ДАН СССР, т. XXX, № 1, нов. сер. М., 1941.
- Щукарев С. А. Попытка общего обзора Грузинских вод с геохимической точки зрения. Труды Гос. центр. ин-та курорт., V, 159—167, 1924.
- Щукарев С. А. К вопросу о химизме грязеобразовательных процессов в водоемах Старой Руссы. „Курортное дело“, № 11—12, 1925
- Щукарев С. А. Сульфидные воды с физико-химической точки зрения. Труды Гос. центр. ин-та курорт., т. 3, 1930
- Щукарев С. А. Исследование Сакского грязевого отложения. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа. Ак. Наук СССР, IV (2), 1930
- Щукарев С. А. Физика и химия лечебных грязей. Основы курортологии, I, 1932
- Щукарев С. А. Современные представления о составе и строении воды. Изв. ГГИ, № 64, 1934
- Щукарев С. А. и Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. Ж. Русского ф.-х. общ., XI, 1930
- Эпштейн В. В. О метаморфизации материковых минеральных озер. Гидрохимические материалы, т. XI, 1939

- Юдаков И. Г. К познанию замора на р. Оби. Труды Сиб. науч.-иссл. рыбхоз. станции, т. IV, вып. 3, 1929.
- Чигирин Н. И. Фосфор в воде Черного моря. Труды Севастоп. биол. станции Ак. Наук СССР, т. 2, 1930.
- Чигирин Н. И., Данильченко П. Г. Азот и его соединения в Черном море. Труды Севастоп. биолог. станции Ак. Наук СССР, т. 2, 1930.
- Atkins, W. R. G. The hydrogen ion concentration of the sea water in its relation to photosynthetic changes, Part 1., J. Mar. Biol. Ass., XII, 4, 1922.
- Birge and Juday. The Inland Lakes of Wisconsin. Wisc. Geol. a. Natur.-Hist. Surv. Scient. Ser. № 7 Bull. XXII, 1911. Madison.
- Buch. K. Der Borsäuregehalt des Meereswassers und seine Bedeutung bei der Berechnung des Kohlsäuresystems im Meereswasser, Rapp. et Proc.-verb., LXXXV, 1933.
- Buch K., Harvey H. W., Wattenberg H. und Grippenberg S. Ueber das Kohlsäuresystem im Meerwasser. Ber. über die im Frühjahr 1931 in Helsingfors von einer Arbeitskommission der Internationalen Meeresforschung ausgeführten Untersuchungen, Rapp. et Proc.-verb., LXXIX, 1932.
- Buch K. u. Nynäs O. Studien über neuere pH-Methodik mit besonderer Berücksichtigung des Meerwassers. Acta Acad. Aboensis. 41 S., 1939.
- Goldschmidt W. M. Grundlagen der Geochemik, Fortschr. d. Min. 17, 136, 1933.
- Goldschmidt W. M. u. Mitarbeiter. Zur Geochemie der Alkalimetalle. I und II. Nachr. Gess. Wiss. Göttingen. Math.-physik. Kl., 235, 1933.
- Harvey H. W. Biological Chemistry and Physics of Sea Water, Cambridge, 1928.
- Clarke F. W. The Date of Geochemistry. Washington, 1924.
- Kreps E., Werjbinskaya N. The Consumption of Nutrient Salts in the Barents Sea. Journ. du Conseil. v. VII, № 1, 1932.
- Levellyn F. J. The Structure of Water and the Water Molecule. Chemistry and Industry, London, vol. 39, № 35, 1946.
- Noyes. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 1099, 1924.
- Palmer Chase. The Geochemical Interpretation of Water Analyses. U. S. G. S. Bulletin 479. Washington, 1911.
- Pauling L. The Nature of the Chemical bond. 1940.
- Rakestraw N. W. a. Lutz F. B. Arsenic in Sea Water. Biol. Bull. 65, 367, 1933.
- Riesenfeldt E. H. und Chang T. L. Über die Verteilung der schwerer Wasser-Isotopen auf der Erde. Berichte d. Deutsch. Chem. Gesellschaft. Berlin, Bd. 69, № 6, 1936.
- Rogers G. Sherburne. Chemical Relations of the Oil Fields Waters in San Joaquin Valley, California. U. S. Geol. Survey, 1917.
- Schutt F. T. Stickstoffverbindungen in Regenwasser und Schnee. Chem.-techn. Repertorium 1910, 25 Janv. no Annales Agronomiques, № 6, 1911.
- Stumper R. Die Bikarbonatzersetzung in Calcium und Magnesiumbikarbonatmischlösungen. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 202, 1931.
- Thienemann A. Der Sauerstoff im eutrophen und oligotrophen See. Die Binnengewässer, B. IV. Stuttgart, 1928.
- Wattenberg H. Das chemische Beobachtungsmaterial und seine Gewinnung. Calciumkarbonat und Kohlensäuregehalt des Meerwassers. Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Dampfer „Meteor“, Bd. VIII, Berlin und Leipzig, 1933.
- Wattenberg H. Das chemische Beobachtungsmaterial und seine Gewinnung. Untersuchungen über den Kohlensäuredruck und die Wasserstoffionen-Konzentration des Meerwassers. Wissenschaftliche Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition auf dem Dampfer „Meteor“. Bd. VIII, Berlin und Leipzig, 1933.
- Wattenberg H. Über den Borsäuregehalt des Meerwassers. Wiss. Ergebn. Meteor-Exp. 8, 132, Berlin, 1933.
- Wattenberg H. Methoden zur Bestimmung von Phosphat, Silikat, Nitrit, Nitrat und Ammoniak im Seewasser. Rapp. et Proc.-verb. Conseil. Int. 103, 3, 1937.
- Wattenberg H. Zur Chemie des Meerwassers. „Über die in Spuren vorkommenden Elemente“. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, B. 226, 1938.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.		Стр.
От автора	3	Состав воды	108
Введение	5	Неоднородность состава воды	110
Глава I. Вода как растворитель	7	Изменение состава воды во времени	116
Состав и строение воды	7	Химический баланс озера	123
Растворы	13	Водохранилища	125
Ионное равновесие в растворе	22	Б. Соляные озера	126
Глава II. Химический состав природных вод	28	Общие сведения	126
Формирование состава воды	28	Озера морского происхождения	129
Ионный состав природных вод	33	Континентальные озера	132
Растворенные газы	54	Глава VII. Гидрохимия подземных вод	138
Органическое вещество в воде	58	Грунтовые воды	140
Глава III. Методы исследования природных вод	62	Междупластовые воды	146
Исследование водоемов	62	Минеральные воды	150
Гидрохимические определения	63	Воды специфического состава	159
Способы выражения величин при анализе	66	Глава VIII. Гидрохимия моря	161
Форма выражения результатов химического анализа воды	69	Главнейшие ионы	162
Классификация природных вод	71	Происхождение ионного состава морской воды	163
Приемы наглядного изображения химического анализа воды	74	Соленость морской воды	166
Глава IV. Химический состав атмосферных осадков	78	Процессы, совершающиеся в океане	169
Глава V. Гидрохимия рек	81	Ионы, содержащиеся в малых количествах	172
Состав воды рек	81	Растворенные газы	177
Гидрохимический режим рек	85	Внутренние моря	180
Формирование химического состава воды	94	Глава IX. Значение химического состава при практическом использовании воды	184
Неоднородность состава воды рек по поперечному сечению	97	Вода для хозяйственно-бытовых целей	185
Гидрохимическая характеристика рек СССР	99	Вода для промышленно-технических целей	191
Солевой сток рек	102	Орошение почв	193
Глава VI. Гидрохимия озер	105	Агрессивное действие воды на бетон	194
А. Пресноводные и солоноватые озера	108	Биологические процессы	199
		Поисковое значение	200
		Литература	202

Редактор Г. М. Лысенко.

Техн. редактор Л. Б. Кононова.

Сдано в набор 28/I 1948 г. Подписано к печати 26/IV 1948 г. изд. № 70. Индекс Г-Л-70. Бумага 70 × 105¹/₁₆. Зн. в 1 печ. л. 70 000. Уч.-изд. л. 22,3. Печ. л. 13. Тираж 5000 экз. Цена 16 руб. Гидрометеиздат. г. Ленинград, 1948 г. М 10420. Заказ № 144.

2-я типо-литография Гидрометеиздата, Ленинград, Прачечный пер., 6.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вне
89	14 снизу	$= 0,007$	$x \geq 0,007$	тип.
106	14 снизу	лях ш	Балхаш	корр.
114	23 сверху	природных	придоинных	тип.
124	8 снизу	$c_n = \frac{2(v_0 \cdot c_0 + n \cdot Q_p \cdot c_p + n \cdot Q_i \cdot c_r - n \cdot Q_c \cdot c_0)}{2v_n + n \cdot Q_c}$	$c_n = \frac{2(v_0 \cdot c_0 + n \cdot Q_p \cdot c_p + n \cdot Q_r \cdot c_r) - n \cdot Q_c \cdot c_0}{2v_n + n \cdot Q_c}$	аит.
180	8 снизу	полуизолированных	изолированных	корр.
184	7 сверху	SO_3'	NO_3'	

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ КАРТА
РЕК СССР

Составлена О. А. Алексиным

Масштаб 1:15 000 000
150 0 150 300 450 км

Условные обозначения

Воды карбонатного класса с минерализацией до 500 мг/л	Воды хлоридного класса с минерализацией до 500
с минерализацией от 200—500	с минерализацией от 500—1000
с минерализацией от 500—1000	с минерализацией свыше 1000
с минерализацией свыше 1000	Воды группы Na
Воды сульфатного класса с минерализацией до 500	Воды группы Mg
с минерализацией от 500—1000	Воды группы Ca
с минерализацией свыше 1000	Мало исследованные области



Проекция коническая, равнопроцентная.